

1863.

ANNALEN

No. 8.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXIX.

I. *Ueber das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Iodsilbers im Licht und die Theorie der Photographie;*
von Hermann Vogel.

Unter den zahlreichen grossartigen, in wissenschaftlicher, industrieller und sozialer Hinsicht interessanten Entdeckungen dieses Jahrhunderts nimmt die *Photographie* einen der ersten Plätze ein.

Erst vor 24 Jahren von Niepce und Daguerre erfunden, schritt sie von Jahr zu Jahr vorwärts, Verbesserung folgte auf Verbesserung, und so haben ihre Producte jetzt eine Vollkommenheit erreicht, die an Naturtreue alle graphischen Künste weit hinter sich lassen. In demselben Maasse hat sich die Anwendung dieser Kunst in allen möglichen Fächern ausgebrettet, so dass jetzt fast kein Feld in der grossen Welt des Sichtbaren existirt, wo sie nicht fruchtbringend eintreten könnte. Sie zeichnet — ein Naturselbstdruck im weitesten Sinne des Wortes — die Bilder lebender Personen, sie liefert naturgetreue Abbildungen von Thieren, Pflanzen, Mineralien, sie fixirt die grossartigen Naturscenerien unserer Erde wie die Bilder Millionen Meilen weit entfernter Sterne, sie notirt den Gang des Barometers und Thermometers, sie macht die grosartigsten Werke der Kunst in Copien von unnachahmlicher Treue für einen billigen Preis auch dem Unbemittelten zugänglich, und dadurch wird sie ein ebenso wichtiges Hülfsmittel zur Bildung des Volks im Bereiche der Kunst, wie es die Buchdruckerkunst ist im Bereich der Wissenschaft.

So weit die Photographie aber auch vorgeschritten ist, so hat doch die Entwicklung der Theorie derselben mit der Praxis nicht gleichen Schritt gehalten; so sicher die einzelnen Manipulationen derselben geworden sind, so unsicher sind wir noch in der Deutung vieler der dabei vor sich gehenden physikalischen und chemischen Processe. Es sind in dieser Hinsicht wohl zahlreiche Versuche von Männern wie Schnaus, Hardwick, Davanne, Girard, Monckhoven etc. gemacht worden, dennoch sind die bisher aufgestellten Theorien nicht ausreichend gewesen, alle Räthsel aufzuklären und den Streit zu schlichten, der sich in jüngster Zeit über das Wesen verschiedener photographischer Processe erhoben hat.

Diese Umstände haben mich veranlaßt, eine Reihe neuer Versuche vorzunehmen und verschiedene Versuche älterer Experimentatoren zu wiederholen. Seit drei Jahren haben mich diese Versuche beschäftigt und hiermit übergebe ich den ersten Theil derselben der Oeffentlichkeit. Bevor ich auf die Versuche selbst eingehe, bin ich genöthigt, die Aufgabe, die ich mir gestellt, etwas näher zu präcisiren und zu diesem Zweck eine kurze Beschreibung der photographischen Manipulationen, wie sie jetzt üblich sind, vorauszuschicken.

Behufs der Aufnahme eines Bildes überzieht der Photograph eine Glastafel mit einer dünnen Haut von Collodion, das mit Iod- und Bromsalzen (K J, K Br, Na J, Na Br, Li J, Li Br, Cd J, Cd Br etc.) getränkt ist, diese Tafel wird alsdann *sensibilisirt* d. h. in eine neutrale oder angesäuerte Lösung von 1 Th. Ag N in circa 10 Th. Wasser (das Silberbad) getaucht und nach kurzer Zeit (circa 2 Minuten) wieder herausgezogen. Die Platte stellt alsdann eine mit Iod- und Bromsilber und freier Höllensteinklösung imprägnirte Collodionschicht dar. In diesem Zustande wird sie in die Camera obscura gebracht und eine Zeit lang belichtet (*exponirt*). Die Platte zeigt nachher noch *keine Spur* eines Bildes. Dieses erscheint erst, wenn sie im dunklen Zimmer mit einer sauren Eisenvitriolauflösung übergossen wird. Der Eisenvitriol mischt sich mit der an der Platte adhärenden

Silberlösung und bewirkt einen Niederschlag von körnig-pulvrigem Silber, der sich an die belichteten Stellen der AgJ-Schicht legt und dadurch das Bild sichtbar macht, (der sogenannte *Hervorrufungs- oder Entwicklungsproceß*). Das so sichtbar gewordene negative Bild, das aus lauter einzelnen Silberkörnchen besteht (ebenso wie eine Bleistiftzeichnung aus lauter einzelnen Graphitkörnchen) wird nun gewaschen und mit einer sauren Lösung von Pyrogallussäure und AgO NO_3 übergossen, es bildet sich dadurch abermals ein pulvriger Silberniederschlag, der sich an den bereits vorhandenen Contouren des Bildes legt und dieses schwärzer macht (der *Verstärkungsproceß*). Das so erhaltene Bild wird gewaschen, dann mit $\text{NaO S}_2 \text{O}_8$ übergossen, dadurch alles Iodsilber aufgelöst (*das Fixiren*) und abermals gewaschen.

In diesem Zustande stellt das Bild ein *Collodion-negativ* dar, das zur Herstellung von *Papierpositivbildern* benutzt wird. Zu dem Zwecke wird mit Kochsalz getränktes und mit Eiweiß oder Arrowroot überzogenes Papier auf Höllesteinlösung schwimmen gelassen, dann getrocknet und das so mit AgCl und AgO NO_3 imprägnierte Papier mit dem gefirnißten Negativ bedeckt dem Lichte ausgesetzt. Das Licht scheint alsdann durch alle durchsichtigen Parthien des Negativs und färbt das darunter liegende Papier braun, während die unter den undurchsichtigen Theilen des Negativs liegenden Papierstellen farblos bleiben; auf diese Weise entsteht ein positives Bild, das mit Wasser gewaschen, in eine sehr dünne Goldauflösung gethan und endlich mit $\text{NaO S}_2 \text{O}_8$ fixirt wird.

Von den hier ganz kurz beschriebenen Proceszen waren es zunächst *der Belichtungsproceß* und die *Wirkung des Hervorrufers*, deren wissenschaftliche Erklärung ich mir zur Aufgabe gemacht hatte. Hier drängten sich folgende drei Fragen auf:

- 1) Wie wirkt das Licht auf reines AgCl , AgBr und AgJ ?

- 2) Welchen Einfluss üben dabei fremde Substanzen, wie Wasser, Säuren, freie Silbersalze, organische Körper etc. etc.? ab durchaus kein Zweck hat.
- 3) Welche Veränderung erleiden die vom Licht affirten Silberverbindungen bei dem sogenannten Hervorruhungsproces?

Die Beantwortung dieser Frage schliesst noch die Beantwortung zahlreicher anderer in sich, die sich im Laufe der Beschreibung der nachfolgenden Versuche ergeben werden.

1. Wie wirkt das Licht auf reines Chlor Silber, Brom Silber und Iod Silber?

Zur Beantwortung der eben gestellten Frage sind schon viele Experimente, namentlich in Betreff des Ag Cl gemacht worden, weniger in Betreff des Ag J, am wenigsten hinsichtlich des Ag Br.

Scheele war wohl der erste, der (im Jahre 1777) die Wirkung des Sonnenlichts auf Ag Cl näher studirte. Er gab an, dass Ag Cl sich im Sonnenlichte schwärze, und beim Uebergießen mit NH₃ metallisches Silber zurücklasse und schloss daraus, dass sich Ag Cl im Sonnenlichte in Cl und Ag zersetze. Er gab ferner an, dass es unter starker Salpetersäure weiss bleibe.

A. Vogel und Wetzlar fanden jedoch, dass sich geschwärztes Ag Cl durch Erhitzen mit NO₂ nicht entfärben lasse, dass dabei kein Ag gelöst werde und schlossen daraus, dass der Ag Cl durch das Sonnenlicht in Cl und Subchlorid zerlegt werde. (Schweigger's Journal, Bd. 52, S. 446.)

Wetzlar behauptete ferner der Angabe Scheele's entgegen, dass sich Ag Cl auch unter Salpetersäure schwärze. Wetzlar analog fand Wittstein, dass aus dem geschwärzten Ag Cl durch Salpetersäure kein Silber ausgezogen werde und schloss daraus ebenfalls auf die Bildung eines Subchlorids (Buchner's Repert. Bd. 36, S. 170).

Robert Hunt dagegen behauptet die Bildung von Me-

tall auf der Oberfläche photographischer mit AgCl getränkter Papieré neben der Bildung von Ag_2Cl , außerdem aber die Bildung von Silberoxyd! Anders urtheilen wieder Guthrie (*Chem. Soc. Am. J. X*, 74) und Draper (*Philos. Magaz. XIV*, 322). Sie behaupten das Zerfallen des AgCl in Ag und Cl. Guthrie meint, dass das ausgeschiedene Silber einen *passiven* Zustand annehme und deshalb in NO_3 unlöslich sey. Draper sagt, dass — da NO_3 kein Silber aus dem belichteten AgCl auszuziehen im Stande sey — das so erzeugte freie Silber mit so abgeänderten Eigenschaften ausgestattet sey, dass man an eine Metallverwandlung (!) glauben könnte.

Spiller behauptet (*Humphrey's Journal* Bd. 18 und 19), dass bei jahrelanger Wirkung des Lichts auf AgCl ein Körper entstebe, dessen specifisches Gewicht für die Ansicht spreche, dass das AgCl bei der Belichtung in Ag und Cl zerfalle. Malone behauptete dasselbe; gestützt auf die Meinung Faraday's, dass die rothe Farbe einer mit Phosphorätherlösung gemischten Goldlösung von suspendirtem rothem metallischem Golde herrühre, meint er, dass auch ein rothes und braunes Silber existire und begründet seine Meinung durch die Thatsache, dass beim Vermischen einer Phosphorätherlösung mit Höllestein eine braune Flüssigkeit resultirt, die mit dem von Licht gebräunten AgCl-Papieren Aehnlichkeit hat.

Dawson machte zur Erforschung der Wirkung des Lichts auf AgCl eine Reihe Experimente. Er setzte Flaschen mit AgO NO_3 -Lösung, zu der er nach und nach verdünnte NaCl-Lösung fügte und andererseits Flaschen mit NaCl, zu der er jeden Tag etwas Silberlösung fügte, $\frac{1}{4}$ Jahr an der Sonne, wusch dann die durch das Sonnenlicht gebräunten Niederschläge aus und kochte sie mit NO_3 . Er fand, dass die NO_3 aus allen den Niederschlägen Silber auszog, ohne jedoch ihre braune Farbe wesentlich zu ändern. Danach schliesst er, dass die endliche Wirkung des Lichtes auf AgCl die Bildung von metallischem Silber sey,

dass es jedoch vorher mehrere Zwischenstufen durchläufe und folgeweise Ag_1Cl , Ag_2Cl , Ag_3Cl , etc. gebildet würden. (*British Journal of Photogr.* Sept. 1862.)

Davanne und Girard behaupten ebenfalls das Zerfallen des AgCl in Cl und Ag , ohne indefs ihre Ansicht durch neue Thatsachen zu stützen. (Davanne, *Chimie photographique* 1861, p. 423.)

Hardwick vertheidigt dagegen die Bildung eines Subchlorurs. (Manual der photographischen Chemie 1863, Seite 23.)

Diese Angaben, dehen ich noch manche andere hinzufügen könnte, zeigen hinreichend, wie weit die Meinungen in Betreff der Veränderung, die AgCl im Sonnenlichte erfährt, auseinander gehen.

Ueber die Veränderungen, die Bromsilber im Lichte erleidet, hat Berthier *speciellere* Angaben gemacht. Er sagt, es färbe sich im Lichte *reingrau* und schwärze sich langsamer als AgCl (Ann. d. Chem. et Phys. Bd. 77, S. 417). Monkhouse dagegen behauptet, (*the photograph. Notes. August* 1862), es färbe sich schneller als AgCl ; er giebt dabei an: AgCl werde im Lichte blau, AgBr , grau.

Ausführlichere Untersuchungen sind in Betreff des Iod-silbers gemacht worden. Die Farbenänderung der iodirten Silberplatten haben schon Daguerre u. A. bemerkt. Moser behauptet, dass die iodirten Silberplatten bei der Belichtung keine chemische Veränderung erfahren und führt als Beweis den Versuch von Draper an, der eine iodirte Silberplatte mit feuchtem Stärkepapier in die Sonne brachte, die Iodsilberplatte wurde dabei dunkelgrün, verrith aber nicht die geringste Spur freien Iod's (Poggendorff's Ann. Bd. 56, S. 190). Nach Moser besteht die ganze Veränderung, die Iodsilber im Sonnenlicht erleidet, darin, dass es gescheidärst wird und die Eigenschaft erlangt, Quecksilber-dämpfe zu condensiren.

Er giebt auch an, dass wenn die Sonne länger auf Iod-silberplatten wirke, dieselben wieder heller werden (a. a. O. 185.)

Schnauff hat wichtige Untersuchungen über die Rolle, die das Ag J in der Photographie spielt, veröffentlicht (Archiv der Pharmacie 74, S. 1). Auch er nimmt an, dass das Ag J durch das Licht nicht chemisch verändert werde, sondern nur die Eigenschaft erhalte, reducire Silberteilchen anzuziehen vermöge »einer eigenthümlichen elektrischen Spannung«. Er wies nach, dass durch Ag J allein in der Photographie kein Bild erzeugt werden könne, sondern dasselbe erst durch einen Silberniederschlag hervorgerufen würde, der sich an die belichteten Stellen des Ag J legt.

Später stellte er durch Versuche positiv fest, was auf Grund verschiedener photographischer Processe schon längst als Vermuthung ausgesprochen worden war: dass es 2 Modificationen des Ag J gebe, eine empfindliche und eine unempfindliche; dass nämlich das Ag J, welches durch einen Ueberschuss von Iodkalium aus einer Silberlösung gefällt worden ist, gegen das Licht unempfindlich sey und nur das aus überschüssiger Silberlösung gefällte vom Lichte afficit würde (Photogr. Archiv 1860, S. 115). Er sagt, Ag J der letzteren Art *bräune* sich im Licht. Er scheint jedoch zu glauben, dass das Ag J seine photographischen Eigenschaften nur der Gegenwart von einer Spur AgO NO₃ verdanke, dass selbst durch langes Waschen nicht entfernt werden könne. Er hält die Verbindung AgJ + AgO NO₃, die aus AgJ baltigen Lösungen krystallisiert erhalten werden kann, für das eigentlich Lichtempfindliche in den oben beschriebenen photographischen Processen (Photograph. Nachschlagebuch S. 144, 180 etc.). Er nimmt auch eine chemische Zersetzung des AgJ unter Freiwerden von Iod und Bildung von Subiodür bei *langer* Wirkung des Lichtes an (s. a. O. S. 75 und 144). Auch Sutton behauptet die Unempfindlichkeit des mit überschüssigem Iodsalz bereiteten AgJ und ist gegen eine chemische Zersetzung desselben. Er nimmt an, dass *reines* AgJ im Lichte unempfindlich sey und glaubt, dass seine Empfindlichkeit nur von einer Spur Nitrat herrühre, die selbst bei langem Waschen zurückbleibe. (the photogr. Notes. August 1862.)

Ferner nimmt er aber an, daß Ag Cl und Ag Br unter Freiwerden von Cl und Br zu Silber reducirt würden. Davanne behauptet, daß Ag J sich im Lichte in Iod und Silber zersetze (*Chimie photographique par Barreswille et Davanne p. 82*).

Hardwick und Monckhoven haben diese Ansicht mit triftigen Gründen bekämpft (photograph. Archiv 1863 S. 79).

Ich habe hiermit die wichtigsten Angaben, die über die durch das Licht bewirkten Veränderungen der Silbersalze vorliegen, zusammengestellt. Damit ist freilich die Literatur über diesen Gegenstand noch nicht erschöpft. Manche hier nicht erwähnte Angaben sollen später noch in Betracht gezogen werden. Ich gebe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, die ich zur Lösung der oben vorgelegten Fragen angestellt habe.

a) Versuche mit reinem AgCl, AgBr und AgJ.

Ag Cl wurde durch Fällung einer AgO NO₃ mit überschüssiger reiner HCl bei matter Gasbeleuchtung dargestellt. Es bildete die bekannte käsig Masse, die sich leicht abfiltriren und auswaschen ließ. Das Auswaschen wurde fortgesetzt bis das Wasser keine Cl-Reaktion mehr gab. Ag Br und Ag J wurden in gleicher Weise durch Fällen von AgO NO₃ mit überschüssigem KBr und KJ dargestellt. Beide fielen anfangs käsig, bildeten jedoch später, als die Fällungsmittel im Überschus zugesetzt waren, ein feines Pulver, das sich sehr langsam absetzte, zum Theil mit durch's Filter lief und die Poren desselben verstopfte.

Das so gewonnene AgCl sah weiß, das AgBr blaßgelb, das AgJ strohgelb aus. Sie wurden nach dem sorgfältigen Auswaschen sämmtlich getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Bei der Prüfung ihres Verhaltens gegen das Licht wurden sie bei Lampenlicht in kleinen Portionen in reine Präparatengläschchen gehan, mit einem Glasstab zerrieben, das

Gläschchen durch Kork verschlossen oder zugeschmolzen und dann dem Lichte exponirt.

Es wurden so eine Anzahl Röhrchen mit Ag Cl, Ag Br und Ag J gefüllt und gleichzeitig an das Licht gebracht. Binnen kurzer Zeit gewahrte man bei Ag Cl und Ag Br eine Farbenänderung. Das Ag Cl wurde violett, das Ag Br grau. Diese Farben nahmen mit der Zeit an Intensität zu, erreichten jedoch nach mehreren Tagen ein Maximum. Das Ag Cl erschien dann bräunlich violett, das Ag Br *unrein blaßgrauviolett*. Diese Färbung war nur oberflächlich; der Kern der Stükke blieb weiss.

Das auf die oben angegebene Weise dargestellte Ag J erfährt dagegen nicht die geringste Farbenänderung selbst bei monatelanger Einwirkung *intensiven* Lichts.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie ist gesagt, daß Ag Cl und Ag Br sich im Lichte »schwärzen«. Das ist unrichtig. Selbst bei *jahrelangem* Liegen des reinen Ag Cl und Ag Br im Lichte findet *keine* Schwärzung statt, sie färben sich nur in der oben angegebenen Weise.

Seebeck gibt ferner an (Poggendorff's Ann. Bd. 9, S. 172), daß die Schwärzung des Ag Cl nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit statt finde. Auch das ist unrichtig. Ganz trockenes, ja selbst geschmolzenes Ag Cl in einer zugeschmolzenen Glasröhre exponirt, färbt sich ebenfalls violett.

Diese Farbenänderung ist mit einer *chemischen* Veränderung begleitet, welche sich durch das *Freiwerden* von Chlor und Brom offenbart. Beide wies ich nach

- a) durch den Geruch, den auch hinsichtlich des Ag Cl schon Scheele, Wetzlar, Wittstein, Hunt u. A. bemerkten haben;
- b) durch die Reaction mit Iodkaliumpkleisterpapier.

Ich legte ein Röhrchen mit Ag Cl, ein anderes mit Ag Br, die in den Kork Iodkaliumpkleisterpapierstreifen geklemmt hielten, gleichzeitig in das Sonnenlicht. Das Ag Cl wurde schnell blaß-violett, das Ag Br grau. Schon nach wenigen Minuten färbte sich das dem Ag Br zunächst liegende Ende des Papiers schwach blau, bei dem Ag Cl trat erst nach

circa 15 Minuten eine deutliche Färbung ein. Nach einer halben Stunde war der Papierstreifen beim Ag Br intensiv-blau, später wurde sein unteres Ende gelb, jedenfalls in Folge der Bildung von Bromiod und Bromstärke. Langsamer färbte sich der Streifen beim Ag Cl. Der Versuch wurde mit dem diffusen Licht des blauen Himmels wiederholt und gab dasselbe Resultat. Das Papier beim Ag Br bläute sich in derselben Zeit schneller und tiefer als das beim Ag Cl. Derselbe Versuch wurde mit geschmolzenen Ag Cl und Ag Br gemacht. Diese wurden in zugeschmolzenen Röhren exponirt, nach mehreren Tagen geöffnet und ein Streifen Iodpapier hineingeschoben. Dieser färbte sich beim Ag Cl nur schwach, viel deutlicher dagegen beim Ag Br. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Ag Cl und Ag Br im Licht unter Freiwerden von Cl und Br zersetzt werden und zwar das Ag Br schneller als das Ag Cl.

Jetzt ist die Frage zu lösen, welche Verbindung bei der Belichtung des Ag Cl und Ag Br zurückbleibt. Da hier nur reines Ag Cl und Ag Br vorliegt und durch die oben angegebenen Experimente das Freiwerden von Chlor und Brom nachgewiesen ist, sind nur folgende Fälle möglich:

- 1) Ag Cl und Ag Br zerfallen in ihre Bestandtheile — Silber und freies Chlor oder Brom.
- 2) Es entsteht ein Subchlorür und Subbromür und freies Chlor oder Brom.

Ein dritter Fall ist nicht denkbar.

Falls die Zersetzung sub 1 vor sich geht, muß in den durch das Licht affirirten Ag Cl und Ag Br-Massen freies Silber vorhanden seyn. Um dies nachzuweisen, kochte ich monatelang im Lichte gelegenes Ag Cl und Ag Br mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Ich ließ das Ag Cl und Ag Br alsdann vollständig absetzen, hob die klaren Flüssigkeiten mit einer kleinen Pipette ab und prüfte auf freies Silber, indem ich ganz verdünnte Salzsäure vorsichtig darauf schwimmen ließ. Die geringste Spur freien Silbers zeigt sich so durch eine weiße Wolke an. (Nötig ist es, bevor man die Silberprobe vornimmt, die Flüssigkeiten vollkom-

men klar absetzen zu lassen, was beim Ag Cl schnell, beim Ag Br jedoch langsamer geschieht). *Weder beim Ag Cl noch beim Ag Br konnte ich bei meinen oft wiederholten Versuchen eine Spur freien Silbers entdecken.* Für diese Indifferenz gegen NO₃ sprach auch schon die geringe Farbenänderung die Ag Cl und Ag Br durch das Kochen mit NO₃ erfuhrn. Auch bei monatelangem Stehen des belichteten Ag Cl und Ag Br mit NO₃, wurde nicht die Spur Silber gelöst. Mit Rücksicht darauf halte ich mich für berechtigt, anzunehmen, dass beim Belichten des Ag Cl und Ag Br ein Silberchlorür und Silverbromür gebildet wird, wie dies schon hinsichtlich des Ag Cl von A. Vogel, Wetzlar, Wittstein u. A. ausgesprochen worden ist.

Der Einwand von Guthrie, dass das Silber im passiven Zustande d. h. unlöslich in Salpetersäure auftrete, ist kaum des Widerlegens werth. Ein passiver Zustand ist Folge eines Ueberzuges von Oxyd oder Chlorid, der sich auf dem Metalle bildet. Wie kann man aber die Bildung eines Chlorids annehmen, wenn man zugleich behauptet, dass dieses im Lichte zersetzt werde?

Die Behauptung von Hunt, dass Silberoxyd gebildet würde, fällt durch meine Versuche ebenfalls, denn in diesem Falle müsste sich dasselbe in der Salpetersäure lösen und dadurch eine Ag-Reaction offenbaren. Spiller's Behauptungen sind zu hypothetischer Natur; er spricht nur halb durch Thatsachen gegründete Vermuthungen aus.

Wichtiger sind Dawsons Versuche (s. o.); er fand, dass Ag Cl, welcher mit *freier Silberlösung* oder mit *Kochsalzlösung* dem Lichte exponirt worden war, freies Silber enthielt. Diese Thatsache kann durchaus nicht befremden, denn salpetersaure Silberlösung zersetzt sich im Sonnenlicht langsam und setzt schwarze metallische Silberflittern ab, wie ich selbst experimentell gefunden habe; demnach muss das mit freier Ag-Lösung exponirte Ag Cl freies Silber enthalten. Aber auch in dem mit überschüssigem Kochsalz exponirten Ag Cl kann der freie Ag-Gehalt nicht befremden, denn Kochsalzlösung ist im Stande Ag₂Cl unter Ausscheidung

von Ag zu zersetzen, wie bereits Wetzlar gefunden hat (a. a. O.). Die Ansichten von Malone beweisen nichts gegen meine Theorie, denn, dass die braungefärbten Flüssigkeiten, die er durch Vermischen von Phosphorätherlösung mit Silberlösung erhalten hat, *metallisches* Silber enthalten, ist eine nicht bewiesene Vermuthung und ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass die Auflösung von Wöhler's citronensaurem Silberoxydul ebenfalls braun gefärbt ist.

Die quantitative Zusammensetzung des vom Licht gebildeten Subchlorids und Subbromids festzustellen, ist freilich nicht möglich, da nur die äußerste Hülle der genannten Salze vom Lichte affieirt ist und sich von den darunter liegenden unveränderten Ag Cl und Ag Br nicht trennen lässt.

Wichtig sind dagegen die qualitativen Reactionen.

Uebergiesst man das vom Licht tief gefärbte Ag Cl mit NH₃, so löst sich der grösste Theil auf und es bleiben graue Körner zurück. Dieselben werden durch Drücken mit einem Glasstab *silberweis*s und metallglänzend und lösen sich leicht beim Erwärmen in NO₃, sind also *metallisches Silber*.

Diese Reaction, welche Scheele veranlaßte, metallisches Silber in dem vom Licht gefärbten Ag Cl anzunehmen, zeigt auch das reine Silberchlorür, wie es Wetzlar und Wöhler dargestellt haben. Ersterer erhielt es von schwarzer Farbe durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Blattsilber (a. a. O.). Wöhler durch Fällen einer Lösung von citronensaurem Silberoxydul mit HCl von brauner Farbe. (Poggendorff's Ann. Bd. 46, S. 629.) Dieser Körper giebt ebenfalls an Salpetersäure kein Silber ab (Wetzlar) und zerstetzt sich mit NH₃; indem sich Ag Cl löst und Ag zurückbleibt (Wetzlar und Wöhler). Die Indifferenz gegen Salpetersäure beweist, dass dieser Körper nicht als ein Gemenge von Chlorid und Metall betrachtet werden kann.

Jeder Zweifel an dem Ag, Cl-Gehalt des vom Licht gefärbten Ag Cl muss jedoch schwinden, wenn es gelingt, auf

anderem Wege aus unzweifelhaft Silberoxyd hältigen Verbindungen ähnliche Gemenge von Silberchlorür und Chlorid zu erhalten, wie durch das Licht. Dieses gelang mir mit Hülfe der Rose'schen Verbindung von Eisenoxyduloxyd mit Silberoxyd, die durch Eingießen von Eisenvitriol in eine ammoniakalische Silberlösung erzeugt wird. (Pogg. Ann. Bd. 101, S. 321.) Gießt man auf diese Verbindung HCl, so lösen sich die Eisenoxyde auf und es bleibt ein violettes Pulver zurück, das in seiner Farbe sowohl als auch in seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak dem durch das Licht gefärbten Ag Cl auf das Vollständigste gleicht¹⁾.

Noch auf anderem Wege gelang es mir, ein solches violett gefärbtes Ag Cl herzustellen.

Ich fand (Pogg. Annalen Bd. 117, S. 316) daß mein krystallisiertes Silberoxyd, das frisch blaßviolett erscheint, sich am Lichte sehr bald unter Sauerstoffentwickelung schwarz färbt und dabei seinen Glanz verliert. Der schwarze Körper löst sich in verdünnter Salpetersäure und in NH₃ unter Zurücklassung von schwarzem körnig pulvrigen metallischen Silber, das durch Drücken mit einem Glasstab glänzend silberweis wird. Dass dieses Silber in dem schwarzen Körper nicht präexistirt, geht daraus hervor, daß es nicht gelingt, dasselbe durch Drücken mit einem Glasstab nachzuweisen. Jedenfalls besteht demnach das am Licht veränderte Ag O aus einem Gemenge von Ag O₂ und Ag O und das erstere liefert bei der Behandlung mit Säuren oder Ammoniak gänz analog dem Wöhler'schen Silberoxydul körnig pulvriges Silber. Dieses durch Licht geschwärzte Ag O gibt nun mit HCl einen dem durch das Licht gefärbten Ag Cl völlig ähnlichen Körper, sowohl hinsichtlich der Farbe als auch hinsichtlich des Verhaltens gegen Säuren und NH₃.

Ebenso fand ich (a. a. O.) daß kohlensaures Silber-

1) Ich muß bemerken, daß ich mit der von Rose angegebenen Zusammensetzung des schwarzen Körpers nicht ganz einverstanden bin. Ich werde bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Punkt zurückkommen.

oxyd am Licht einen Körper liefert, der mit Salzsäure ein silberchlorürhaltiges Ag Cl gibt und es ist, danach zu urtheilen, in hohem Grade wahrscheinlich, dass alle durch das Licht reducirebaren Silbersalze zunächst zu Silberoxydul oder einem demselben analogen Haloïdsalze reducirt werden und das in *allen Fällen*, wo metallisches Silber dabei nachgewiesen wird, dieses ein secundäres Product ist, entstanden aus der Zersetzung des durch das Licht gebildeten Silberoxyduls.

In ähnlicher Weise wie ein silberchlorürhaltiges Ag Cl erzeugte ich auch ein silverbromürhaltiges Ag Br, indem ich verdünnte H Br, erhalten durch Destillation von Bromkalium mit verdünnter SO₃, auf die Rose'sche Verbindung wirkten ließ.

Es erzeugte sich ein *blaßgrauvioletter* Körper, in seinem Ansehen dem durch das Licht gefärbten Ag Br völlig ähnlich. Derselbe wurde durch Kochen mit NO₃ grau — dasselbe geschah mit belichtetem Ag Br. — Er gab dabei eine Spur Ag ab, die aber jedenfalls aus dem Rohmaterial herrührte, da nach dem Auswaschen und *weiteren* Kochen keine Auflösung von Silber mehr erfolgte. Mit NH₃ übergossen nahm die mit NO₃ ausgekochte Masse eine dunkler graue Farbe an, und ein graues Pulver setzte sich zu Boden. Dieses löste sich in NO₃ und gab alsdann eine Silberreaction. Dieselbe Reaction zeigte belichtetes Ag Br. Ich übergoss dasselbe mit NH₃, es wurde dadurch ein kleiner Theil gelöst, durch Decantiren und wiederholtes Aufgießen von NH₃ wurde endlich alles Ag Br gelöst und es blieben einige kleine zarte Körnchen zurück, die sich in NO₃ lösten und darin eine Silberreaction gaben.

Da das Entfernen des sämmtlichen Ag Br unständlich ist und dabei leicht die geringe Menge ausgeschiedenen Ag's fortgespült wird, so übergoss ich bei 3 anderen Proben belichtetes Ag Br mit NH₃ und wusch alsdann einfach mit HO aus. Das auf der Oberfläche gebildete Ag, Br musste sich offenbar dadurch zersetzt haben, und mit dem unaufgelösten Ag Br zurückgeblieben seyn. Dieses gab auch an

Salpetersäure deutlich nachweisbare Silberquantitäten ab, während aus dem nicht mit NH_3 behandelten Ag Br mit NO_3 keine Spur Ag ausgezogen wird.

Man ersieht demnach, daß Ag Br sich im Lichte dem Ag Cl völlig analog verhält, daß dabei ein Körper entsteht, der dasselbe Verhalten gegen Reagentien zeigt wie das belichtete Ag Cl, und zu dem Schlusse berechtigt, daß er *Silberbromür* (Ag_2Br) enthält. Der Zersetzung mit NH_3 scheint aber das Silberbromür größeren Widerstand entgegenzusetzen, als das Silberchlorür, was jedenfalls in der schwierigeren Löslichkeit des Ag Br in NH_3 begründet ist. Die Silberreactionen, die belichtetes und mit NH_3 behandeltes Ag Cl gab, waren unter sonst gleichen Umständen viel intensiver, als die des belichteten und ebenso behandelten Ag Br und dasselbe fand ich bei Vergleichung der aus der Rose'schen Verbindung mit HCl und HBr hervorgehenden Körper.

Ich komme jetzt zum Ag J. Oben bemerkte ich schon, daß dasselbe *keine sichtbare* Veränderung im Lichte erleidet. Es fragt sich nun, ob eine *chemische* Veränderung ähnlich wie beim Ag Cl und Ag Br vor sich geht.

Ich versuchte zunächst das Freiwerden von J nachzuweisen. Zu dem Zweck tröpfelte ich auf längere Zeit belichtetes in eine Glasmöhre eingeschlossenes Ag J frischen dünnen Stärkekleister. Es erfolgte *keine Reaction*.

Auch beim Belichten des mit Stärkekleister bedeckten Ag J im intensivsten Sonnenlicht konnte *kein* Freiwerden von Iod beobachtet werden. Ebenso wenig konnte ich mit Schwefelkohlenstoff freies J nachweisen.

Ich wiederholte diese Probe mit K J-haltigem Stärkekleister, der nach Schönbein viel empfindlicher ist als reiner Stärkekleister, aber auch damit war *keine Spur* freien Iod's zu entdecken.

Nach diesen unter den verschiedensten Verhältnissen angestellten Versuchen muß ich schließen, daß beim *Belichten des Ag J* kein Iod frei wird.

Wenn demnach Ag J eine Zersetzung erleidet, so kann diese nur bestehen in der Bildung freien Silbers oder eines Subiodürs — und eines Superiodürs.

Die Bildung freien Silbers kann hier nur nachgewiesen werden durch Auflösung des unzersetzten Iodsilbers mit $\text{NaO}_2\text{S}_2\text{O}_8$; dabei erhielt ich keinen Rückstand von freiem Silber.

Durch Salpetersäure lässt sich hier freies Silber nicht nachweisen, da Iodsilber sowohl beim Kochen als auch bei längerem Stehen in der Kälte von NO_3 zersetzt wird.

Die Bildung freien Silbers ist hier auch insofern unwahrscheinlich, als sich dieselbe entschieden durch ein Grauwurden der Oberfläche zu erkennen geben müfste.

Demnach bleibt nur die zweite Vermuthung; die Bildung eines Subiodürs neben einem Superiodür.

Die Bildung des letzteren ist jedoch im hohen Grade unwahrscheinlich. Schon die mit viel stärkeren Verwandtschaftskräften ausgerüsteten Halogene Cl und Br haben nur geringe Neigung Superchloride und Superbromide zu bilden, noch weniger findet sich diese Neigung beim Iod. Wir kennen z. B. ein Eisenchlorid von Kupferchlorid, nicht aber ein Eiseniodid und Kupferiodid im freien Zustande. Bei den Versuchen zur Bildung dieser Körper entstehen nur Iodüre und Iod wird frei.

Demnach kann ich mich nicht entschließen, die Bildung eines Silbersuperiodids anzunehmen, um so weniger, als es im hohen Grade unwahrscheinlich ist, dass dasselbe, falls es existierte, der Einwirkung des KJ widerstehen würde.

Wenn sich aber kein Superiodür bildet und kein Iod frei wird, ist auch die Bildung eines Subiodürs oder metallischen Silbers unmöglich. Auf Grund dieser Experimente und der eben entwickelten Ansichten muss ich demnach schließen, dass beim Belichten des Ag J keine chemische Zersetzung vor sich geht.

Bisher habe ich das Verhalten der Haloidsalze des Silbers beschrieben, die mit Hilfe eines Ueberschusses des Fällungsmittels (HCl , KBr , KJ) dargestellt worden waren.

Etwas anders werden die Resultate bei Anwendung von Haloïdsalzen, die mit Ueberschuss des Silbersalzes gefällt worden sind.

Hierbei fallen AgCl , AgBr und AgJ als käsig Niederschläge, die sich leicht filtriren und auswaschen lassen, während die beiden letzteren beim Ueberschuss von KJ und KBr (wie ich schon oben angeführt habe) ein höchst feines Pulver bilden, das zum Theil mit durch's Filter geht.

Ich stellte mir die genannten drei Haloïdsalze mit Hülfe von AgONO_3 und NCl , KJ und KBr im Lampenlicht dar und wusch sie so lange aus, bis das Waschwasser keine Silberreaction mehr gab. Ich werde diese so dargestellten Haloïde mit AgCl_α , AgBr_α , AgJ_α , die oben beschriebene mit AgCl_β , AgBr_β , AgJ_β bezeichnen. Das so dargestellte AgCl_β und AgBr_β unterscheiden sich von dem AgCl_α und AgBr_α im äusseren Ansehen nicht, dagegen erscheint das AgJ_β entschieden tiefer gelb gefärbt, als das AgJ_α . Charakteristischer war der Unterschied des Verhaltens der Salze im Licht.

AgCl_α zersetzt sich langsamer im Licht als AgBr_α (s. o.); AgCl_β dagegen zerstetzt sich schneller im Licht als AgBr_β , denn bringt man 2 Röhrchen mit AgCl_β und AgBr_β mit Iodkaliumkleisterpapier gleichzeitig an's Sonnenlicht, so bemerk't man in dem AgCl -Röhrchen stets eher eine Färbung des Papiers als in dem AgBr -Röhrchen.

Ich schreibe die schnellere Zersetzung des AgBr_α , verglichen mit der des AgBr_β der feineren Zertheilung des erstereu zu, die sich schon bei der Darstellung in auffallender Weise zu erkennen giebt. (s. o.)

Hinsichtlich der Färbung verhalten sich die AgCl_α und AgCl_β sowohl als auch AgBr_α und AgBr_β völlig gleich. Auders ist es beim AgJ_β .

Während AgJ_α im Licht nicht die geringste Farbenänderung zeigt, wird AgJ_β im Lichte entschieden grau mit einem Stich ins Grünliche.

Ich versuchte nun, ob bei dem Belichten des AgJ_β 's Iod frei werde.

Die Versuche wurden in gleicher Weise angestellt wie oben mit dem Ag J_a und auf das mannigfältigste wiederholt; es war mir aber nicht möglich, eine Spur freien Iod's nachzuweisen. Bei zwei Versuchen bemerkte ich, dass sich nach *sechsstündiger* Belichtung von in Glaskästen eingeschlossenem Ag J das mit eingeschlossene KJ-Kleisterpapier schwach bläuete. Bei näherer Prüfung fand ich jedoch, dass das angewendete Ag J eine sehr geringe Menge AgCl enthielt. Ich muss aus diesen Experimenten schließen, dass AgJ_b ebenso wenig wie AgJ_a eine Zersetzung im Licht erleidet.

Ich komme nunmehr zu der Beantwortung der zweiten oben gestellten Frage:

Welchen Einfluss üben fremde Substanzen bei den Veränderungen, die Chlor-, Brom- und Iodsilber im Lichte erleiden?

Dass die Gegenwart fremder Stoffe einen theils fördernden theils hindernden Einfluss auf die chemische Wirkung des Lichts ausübt, ist schon von früheren Forschern manichfach beobachtet worden. So behauptet Scheele den hindernden Einfluss der Salpetersäure, den jedoch Wetzlär (a. a. O.) leugnet, dagegen führt letzterer an, dass Eisenvitriolauflösung die Schwärzung des Ag Cl's verhindere oder doch sehr verlangsame (a. a. O.).

Seebeck behauptet (Pogg. Ann. Bd. 9, S. 172), dass sich Ag Cl nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetze, nicht aber im Vacuum, unter Vitriolöl und Alkohol.

Quecksilberchlorid ist nach H. Rose im Stande, die Schwärzung des Ag Cl's vollständig zu verhindern.

In Betreff des Ag J und Ag Br liegen nur wenig spezielle Untersuchungen vor. Man hat sich begnügt, die Einflüsse zu constatiren, die Säuren, Silbersalze und andere Körper bei den photographischen Arbeiten ausüben, ohne sich um die dabei vorgehenden chemischen und physikalischen Veränderungen sonderlich zu kümmern.

So ist der fördernde Einfluss von AgNO₃ und der hindernde Einfluss der Säuren auf die photographischen

Verändern,

Vor, über hem ner V

M zeitig ergah verhi Licht Das Reac We Eben auf die S U gegen 2 Pr Luft soglei gleich schie färbt viole ren c tätz-

V Ag C verzi

Veränderungen, die Ag Cl, Ag Br und Ag J im Licht erleiden, schon seit längerer Zeit bekannt.

Versuche mit *reinem* Ag Br und Ag J liegen nur wenig vor, und deshalb darf man sich nicht wundern, wenn die über die genannten Einflüsse entwickelten Ansichten in hohem Grade unklar sind. Ich werde bei Beschreibung meiner Versuche diese Ansichten noch näher beleuchten.

1. Einfluß des Wassers.

Mehrere Röhrchen mit Ag Cl, Ag Br, Ag J wurden gleichzeitig mit trocknem Ag Cl, Ag Br und Ag J exponirt. Es ergab sich das die unter Wasser befindlichen sich ebenso verhielten wie die trockenen. Nach längerem Liegen im Licht wurde das Wasser über den Silbersalzen geprüft. Das über dem Ag Cl stehende Wasser gab eine deutliche Reaction auf H Cl. Dieselbe ist schon von Scheele, Wetzlar, Hunt und vielen anderen beobachtet worden. Ebenso fand ich, daß das über dem Ag Br gestandene HO auf H Br reagirte. Das Wasser über dem Ag J zeigt *nicht die Spur* einer Reaction weder beim Ag J_a noch beim Ag J_b.

Um zu prüfen, ob sich *völlig* ausgetrocknetes Ag Cl gegen das Licht anders verhalte, als lufttrocknes, wurden 2 Proben mit Ag Cl im Dunkeln eine Stunde bei 120° im Luftbade getrocknet, die Röhren, worin sie sich befanden, sogleich mit Kork und Siegellack verschlossen, alsdann gleichzeitig mit 2 feuchten Proben exponirt. Das Ag Cl erschien gleich nach dem Trocknen etwas grauweis; im Lichte färbte es sich anfangs graublau, während das feuchte mehr violett aussah, später ging die graublaue Nuance des ersten ebenfalls ins Violette über. Ein sonderlicher Intensitäts-Unterschied konnte *nicht* wahrgenommen werden.

2. Einfluß der Säuren.

Während Wasser auf die chemische Veränderung, die Ag Cl, Ag Br und Ag J im Lichte erleiden, nicht merkbar verzögernd oder beschleunigend wirkt, üben Säuren einen

entschieden verzögerten Einfluß aus. Dieser äußert sich am stärksten bei Ag J, am schwächsten beim Ag Cl.

a) Versuche mit Chlorsilber.

In Betreff des Ag Cl sind bereits viele Untersuchungen über den in Rede stehenden Gegenstand gemacht worden (s. o.). Ich stellte meine Versuche so an, daß ich im Dunkeln Ag Cl in Röhrchen füllte, verschiedene Säuren darüber goss und sie dann gleichzeitig mit trocknem oder mit Wasser übergossenem Ag Cl an das Licht brachte und nach einer gewissen Zeit die Färbung der Proben mit einander verglich. Es stellte sich so heraus, daß die Farbenveränderung bei Gegenwart von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure (1 Wasser 5 Schwefelsäure) nicht merkbar aufgehalten wird, daß dagegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. die Färbung durch das Licht etwas verzögert.

Anders wirken dagegen concentrirte englische SO₃ und gelbe rauchende NO₅ (spec. Gew. 1,40). Ich brachte die Säuren in ein flaches Glasgefäß, warf pulveriges Ag Cl in die Säure und legte etwas angefeuchtetes Ag Cl unter die Gefäße. Es ergab sich, daß die unter dem Glasgefäß mit Säure liegenden Ag Cl-Proben viel schneller dunkelten als die in der Säure liegenden. Dasselbe geschah, wenn das unter dem Gefäß liegende Ag Cl trocken war, ein Beweis, daß hier die Feuchtigkeitsverhältnisse ohne Einfluß sind.

Das Hindernis, welches Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. (gelb und rauchend) auf die Veränderung des Ag Cl ausübt, beruht zum Theil auf eine Absorption der chemischen Strahlen; denn unter dem Gefäß mit Säure liegendes Ag Cl färbt sich langsamer, als frei daneben liegendes.

Rauchende SO₃ verhindert die Zersetzung durch das Licht gänzlich, selbst nach wochenlanger Belichtung blieb das Ag Cl unter der SO₃ ganz weiß, während unter dem Gefäß liegendes sich violett färbte. Letzteres geschah jedoch etwas langsamer als bei frei liegendem oder mit Glas bedecktem Ag Cl, ein Beweis, daß auch SO₃ die chemischen Strahlen zum Theil absorbiert.

Diese Verbindung der Zersetzung des Ag Cl durch rauchende SO₃ gründet sich jedenfalls darauf, dass das Ag Cl mit der wasserfreien SO₃ eine *licht-beständige* Verbindung bildet¹⁾; denn ich bemerkte, dass sich ein Theil des Ag Cl's in der rauchenden SO₃ löste. Diese Lösung wurde beim Stehen an der Luft und beim Verdünnen trübe und es setzte sich weisses Ag Cl ab, das sich unter der verdünnten Säure bald violett färbte.

Aehnlich ist der Einfluss, den Hg Cl ausübt; dasselbe verhindert, wie bereits H. Rose gefunden hat, die Färbung des Ag Cl vollständig, vielleicht ebenfalls in Folge der Bildung einer lichtbeständigen Verbindung. Diese Unempfindlichkeit des Hg Cl enthaltenden Ag Cl gegen das Licht ist um so merkwürdiger, als beide Körper *für sich allein* durch das Licht zersetzt werden (s. Suckow in Poggend. Anno. Bd. 32, S. 293).

Interessant ist die Wirkung des Eisenvitriols. Nach Wetzlar (a. a. O.), verhindert derselbe die Färbung „doch werden die am Rande des Gefäßes liegenden Theilchen im Lauf der Zeit schwach violett“ (a. a. O.).

Ich fand diese Beobachtung bestätigt, habe jedoch auch die Ursache derselben erkannt, dieselbe beruht einfach darin, dass Eisenvitriollösung die chemischen Strahlen grosstheils absorbirt.

Man erkennt dies leicht daran, dass unter einem mit Eisenvitriollösung gefüllten Glasgefäß befindliches Ag Cl ebenso weiss bleibt, als in der Lösung liegendes.

b) Versuche mit Bromsilber.

Während der Einfluss verdünnter Säuren auf die Färbung des Ag Cl's im Sonnenlicht nur höchst unbedeutend ist, tritt er bei der Wirkung auf Ag Br schon deutlicher hervor, namentlich ist dies hinsichtlich der *Salpetersäure*

1) Solche Verbindungen von wasserfreier SO₃ mit Chloriden sind schon seit längerer Zeit bekannt. H. Rose hat z. B. eine Verbindung von wasserfreier SO₃ mit KCl und NaCl nachgewiesen. Pogg. Annalen Bd. 38, S. 120.

der Fall. Es wurden verschiedene Röhrchen mit Ag Br, mit Essigsäure, verdünnter SO₃, Salpetersäure und Citronensäure übergossen, an das Licht gebracht und die Veränderung, die sie innerhalb einer gewissen Zeit erfuhren, beobachtet. Dabei fand ich, dass sich das Ag Br unter NO₃ in derselben Zeit viel weniger färbte als das mit Wasser übergossene.

Der verzögernde Einfluss der übrigen Säuren ist nur unbedeutend, jedoch merkbar. Interessant ist, dass das durch's Licht grau gewordene Ag Br beim Stehen und noch mehr beim Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. heller wird. Die grauviolette Masse verwandelt sich dann in ein gleichförmiges gelbgrau. Eine Lösung von Silber findet hierbei nicht statt.

Das auf synthetischem Wege dargestellte silberbromür-haltige Bromsilber zeigt dasselbe Verhalten (s. o.)

c) Versuche mit Iodsilber.

Wie schon oben bemerkt, äusserst sich der Einfluss der Säuren bei den Veränderungen, die die Silberhaloidsalze im Sonnenlicht erleiden, beim Ag J_β am auffallendsten. Ich füllte 5 Gläschen mit Ag J_β übergoss sie mit NO₃ von 1,2 spec. Gew., verdünnter SO₃, (1 Th. NO, 5 Th. SO₃) Essigsäure, Citronsäure und Wasser und brachte sie gleichzeitig an das Licht. Schon nach wenigen Minuten waren in der Färbung der Proben deutliche Unterschiede merkbar. Die Probe unter Wasser erschien etwas tiefer grau als die unter den verdünnten Säuren liegende, die unter Salpetersäure befindliche sah aber rein gelb aus.

Nach Verlauf einer Stunde trat der Unterschied noch deutlicher hervor. Das Ag J unter NO₃ erschien noch reingelb, das unter SO₃ etwas grau, noch tiefer grau das unter Essigsäure und Citronsäure befindliche, am dunkelsten die Probe unter Wasser.

Nach tagelangem Exponiren nimmt auch die Probe unter Salpetersäure eine graue Färbung an, eine Erscheinung, die später ihre Erklärung finden wird.

Oben gab ich an, dass im Lichte gefärbtes Ag Br durch Salpetersäure *etwas gebleicht* werde; im viel stärkeren Maafse geschieht dies beim Ag J.

Uebergießt man grau gewordenes Ag J mit NO_3 , so nimmt es binnen wenigen Minuten seine ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder an. *Hierbei findet keine Lösung* von Silber statt. (Nur bei *langem Stehen* wird etwas Ag gelöst, da AgJ durch NO_3 mit der Zeit zersetzt wird.) Auch verdünnte SO_3 äusert diese bleichende Wirkung, jedoch nur in geringem Grade.

Während NO_3 so im Stande ist, die Wirkung des Lichts beträchtlich aufzuhalten, wird diese durch KJ vollständig vernichtet.

Schon Schnauff fand, dass ein Ueberschuss des KJ das AgJ gegen das Licht unempfindlich mache (dessen Photograp. Lexikon S. 179). Monckhoven und Hardwich haben diese Resultate bestätigt (Photogr. Archiv 1863, S. 37).

Ich übergoss zur Wiederholung dieser Versuche Ag J β mit KJ. Dieses wurde dadurch sogleich blaßgelb und veränderte sich alsdann im Licht *nicht im geringsten*.

Ferner übergoss ich am Lichte grau gewordenes Ag J β mit KJ-Lösung; es wurde dadurch sogleich hellgelb.

Beim Exponiren einer mit KJ-Lösung übergossenen Probe von AgJ bemerkte ich das Freiwerden von Iod. Ich schrieb dies zuerst einer Zersetzung des AgJ zu, fand jedoch bald, dass es von einer Zersetzung des KJ im Licht herrührte.

Ich füllte, um diese Zersetzung zu constatiren 6 Röhrchen mit einer Lösung von 1 KJ in 2 HO, kochte um die Luft auszutreiben, und verschloß sie mit Wachspropf. Drei dieser Röhrchen wurden frei, drei andere mit einer un durchsichtigen Hülle bedeckt, in die Sonne gelegt.

Schon nach Verlauf einiger Stunden waren die belichteten Proben *deutlich* gelb gefärbt, während die nicht belichteten farblos erschienen.

Diese gelbe Färbung nahm im Laufe der Zeit immer mehr und mehr zu.

Ich verglich nun das Verhalten der reinen KJ-Lösung

mit einer Lösung von Ag J in Iodkalium. Beide färbten sich im Lichte gelb. Die reine KJ-Lösung jedoch schneller als die Ag J-haltige.

Festes trockenes KJ zersetzt sich dagegen nicht im Lichte.

Auch das Iodpapier verändert sich im Lichte. Ich tränkte Papier mit KJ-Lösung und trocknete es. Es färbte sich im Licht alsbald röthlich und wurde dann mit dünnem Kleister blau.

Als ich Iodpapier unter einem Negativ exponirte, erhielt ich ein gelbes Bild auf weißem Grunde, das durch Stärke-Kleister blau wurde.

Ebenso wie gewisse Säuren und Salze im Stande sind, die Färbung, die Ag Cl und Ag Br und Ag J im Sonnenlichte erleiden, zu verhindern oder doch zu verlangsamen, so giebt es andere, die diese Reaction auf das entschiedenste befördern; dahin gehört das salpetersaure Silberoxyd.

3. Einfluß des salpetersauren Silberoxyds.

Ich legte 2 Gläser, eins mit Ag Cl und Wasser, ein anderes mit Ag Cl und Silberlösung (1 Th. Ag O NO₃, 10 Th. HO) an das Licht. Beide färbten sich violett. Im Laufe einer Stunde erschien jedoch das unter dem Silbersalz liegende etwas dunkler gefärbt, als das im Wasser liegende. Dieser Unterschied wurde bei längerer Belichtungsdauer noch deutlicher.

Viel auffallender ist der fördernde Einfluß des Ag O NO₃ auf Ag Br. Legt man Ag Br mit Wasser und Ag Br mit Ag O NO₃ gleichzeitig an das Licht, so bemerkt man schon binnen wenigen Minuten die bedeutend intensivere Färbung des Ag Br unter der Silberlösung. Schon in zerstreutem Licht ist diese Erscheinung auffallend. Im directen Sonnenlicht wird Ag Br unter Ag O NO₃ binnen wenigen Minuten tief schwarzgrau mit einem Stich ins Violette.

Ebenso wie Ag Br färbte sich Ag J im Licht in Berührung mit Ag O NO₃ viel intensiver als ohne dieses.

Bringt man zwei Proben Ag J, die eine mit HO, die

andere mit Silberlösung übergossen an das Licht, so färbt sich die letztere schon nach wenigen Minuten tief grau mit einem Stich in's Grünliche, während die erstere nur blaßgrau wird. Diese tiefere Färbung des mit AgOONO_5 übergossenen AgJ fand auch bei verdünnten Lösungen statt.

Ich übergoss 4 Proben AgJ mit Höllensteinlösung, die erste in der Stärke 1 : 20, die zweite 1 : 40, die dritte 1 : 100, die vierte mit Wasser. Die Proben färbten sich im Licht um so tiefer, je concentrirter die Lösung, und alle dunkler als die Probe unter Wasser. Doch war der Unterschied bei den Proben mit AgOONO_5 nicht sehr erheblich, erst nach einigen Tagen trat er deutlicher hervor. Legt man AgBr und AgJ, beide mit AgOONO_5 übergossen an das Licht, so bemerkt man, daß sich AgBr viel intensiver färbt als AgJ.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen prüfte ich das Verhalten der AgOONO_5 -Lösung im Licht für sich allein. Ich exponierte gleichzeitig 3 Gläschen mit Silberlösung. Die Lösung in dem einen Gläschen enthielt 10, die zweite 5, die dritte 2; Proc. AgOONO_5 .

Nach einigen Stunden Sonnenlicht waren in sämmtlichen Gläschen eine geringe Menge schwarze Punkte zu bemerken, die sich mit der Zeit nur wenig vermehrten; sie wurden durch Drücken mit einem Glasstab weiß und silberglänzend und lösten sich nach Entfernung der Silberlösung vermittelst Auswaschens und Decantirens vollständig in NO_3 . Diese Lösung trübe sich mit HCl. Demnach zersetzt sich AgOONO_5 -Lösung im Licht unter Ausscheidung von Silber. Schnauff¹⁾, Hardwick²⁾ u. A. behaupten, daß die Lösung von Höllenstein sich im Lichte nicht zersetze, wenn nicht organische Substanzen zugegen seyen. Ich habe die eben beschriebenen Versuche mit Anwendung reiner Flüssigkeiten und reinen Gläsern oft wiederholt, aber stets eine Ausscheidung von schwarzen Silberkörnchen wahrgenommen.

Dagegen bleibt *festes* salpetersaures Silberoxyd, falls es

1) Photographisches Nachschlagebuch S. 303.

2) Manual der photogr. Chemie S. 18.

rein ist, im Licht *unverändert*, wie schon *Seauvan* (Pogg. Ann., Bd. 46, S. 632) gefunden hat. Ich halte übrigens die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyd's für *keine* direkte. Gestützt auf die von mir gefundene Thatsache, dass kohlensaures Silberoxyd und Silberoxyd im Lichte zu Oxydul reducirt werden, welches durch Säuren in Silber und Silberoxyd zersetzt wird, glaube ich, dass auch das $\text{AgO}\cdot\text{NO}_3$ zunächst zu Oxydul reducirt wird, die dabei frei werdende Salpetersäure aber zersetzend auf dieses einwirkt und so metallisches Silber liefert.

Die so durch das Licht erfolgte Zersetzung von AgONO_3 ist jedoch zu unbedeutend (oft kann man die Silberkörnchen erst bei Zuhilfenahme einer Lupe entdecken) als dass sie die intensive Färbung, die AgJ und AgBr unter Silberlösung im Sonnenlicht erleiden, erklären könnte.

Dass aber bei der Belichtung des mit AgONO_3 -Lösung bedeckten AgBr wirklich Silber ausgeschieden wird, habe ich nachgewiesen, indem ich das Bromsilber durch Decantiren vorsichtig auswusch, bis das Waschwasser nicht mehr auf Ag reagierte und dann mit NO_3 kochte. Dabei wurde die ganze Masse heller und die Salpetersäure reagierte deutlich auf Silber.

Das beim Auskochen des AgBr zurückbleibende AgBr sah jedoch viel dunkler aus als ein gleich lange exponirtes reines AgBr , ein Beweis, dass bei der Belichtung unter AgONO_3 nicht allein aus dem letzteren Silber frei, sondern auch die Reduction des AgBr entschieden befördert wird, und dass in Folge dieser doppelten Wirksamkeit die dunklere Färbung stattfindet.

Auch beim AgCl findet beim Belichten unter AgONO_3 eine Ausscheidung von Silber statt, wie ich auf dieselbe Weise nachgewiesen habe.

Beim AgJ lässt sich durch Kochen mit NO_3 das freie Silber *nicht* nachweisen, da das AgJ selbst durch Salpetersäure zersetzt wird. Doch ist es nach der Analogie mit AgBr und AgCl sehr wahrscheinlich, dass hier dieselbe Zersetzung stattfindet und es gelang mir auch, in einer mehrere

Tage mit 5 prozentiger AgOONO_3 -Lösung im Lichte gestandener AgJ -Probe das Silber nachzuweisen, indem ich sie mit NaOSO_4 -Lösung übergoss und so das AgJ auflöste. Es blieb eine sehr geringe Menge von grauschwarzen Körnchen zurück, die nach langem Auswaschen und Decantiren sich in NO_3 lösten und mit HCl eine Silber-reaction gaben. Mit Rücksicht auf das Verhalten des AgJ gegen Höllenstein und Salpetersäure kann das endliche Grauwesen unter Salpetersäure nicht befremden. Diese zerstetzt nämlich mit der Zeit einen Theil des AgJ und in Berührung mit der so gebildeten AgONO_3 erfolgt die Graufärbung. Die intensive Färbung, die AgJ unter AgONO_3 erfährt, hat Schnauß veranlaßt, die Existenz einer besonders lichtempfindlichen Verbindung von $\text{AgJ} + \text{AgONO}_3$ anzunehmen.

Er fand, daß aus einer kochenden Lösung von AgJ in concentrirtester Höllensteinslösung sich seidenglänzende Krystalle absetzen, die sich im Lichte sehr rasch schwärzen und aus $\text{AgJ} + \text{AgONO}_3$ bestehen. (Archiv der Pharmacie Bd. 132, S. 260).

Dann haben Sutton und Schnauß auch die Ansicht aufgestellt, daß die Empfindlichkeit des AgJ immer in einer Spur zurückgehaltenen AgONO_3 ihren Grund habe, die auch durch langes Waschen nicht entfernt werde. (Schnauß Nachschlagebuch S. 144.)

Mit beiden Ansichten kann ich mich nicht ganz einverstanden erklären. Denn das $\text{AgJ} + \text{AgONO}_3$ zerstetzt sich beim Zusatz von Wasser, kann daher in einer Lösung von 1 AgONO_3 in 10 — 100 HO, wie ich sie anwandte, nicht mehr als existirend angenommen werden, dennoch schwärzt sich AgJ in einer solchen Lösung energisch. Auch die Verbindung $\text{AgJ} + 2\text{AgONO}_3$, welche Risse¹⁾, Weltzien und Riche²⁾ untersucht haben, kann in solchen Lösungen nicht mehr bestehen. Dasselbe ist der Fall mit den

1) Journal für pr. Chem. Bd. 33, S. 343.

2) Ann. de Ch. u. Ph. Bd. 111, S. 39.

von Risse beschriebene Verbindungen von AgBr mit AgONO₅.

Deshalb schreibe ich die erhöhte Licht-Empfindlichkeit des AgBr und AgJ in Berührung mit AgONO₅-Lösung einfach einer Contactwirkung zu. Beim AgCl ist die durch AgONO₅ erhöhte Färbung so unbedeutend, daß sie der stattfindenden schwachen Zersetzung des AgONO₅ allein zugeschrieben werden kann.

Dass die Empfindlichkeit des AgJ gegen das Licht in einer Spur Höllenstein, die selbst bei langem Waschen zurückgehalten werde, seinen Grund habe, muß ich ebenfalls leugnen.

Ich nahm mit AgJ_β getränktes wohl mit Wasser ausgewaschenes Papier, dessen Darstellung unten beschrieben werden soll, und legte es 5 Minuten in 5 prozentige Kochsalzlösung. Wenn eine Spur von AgONO₅ im Iodsilber enthalten wäre, so müßte sie durch das Kochsalz offenbar in AgCl verwandelt werden. Das so behandelte AgJ-Papier wurde nun, wohl ausgewaschen, dem Lichte exponirt.

Es verhielt sich genau ebenso, wie nicht mit Kochsalz in der angegebenen Weise behandeltes Papier.

Demnach schließe ich, dass eine Spur AgONO₅ im AgJ nicht die Ursache seiner Lichtempfindlichkeit ist.

In dem Vorstehenden sind die chemischen Veränderungen, welche AgCl, AgBr und AgJ im Sonnenlichte, theils für sich allein, theils in Berührung mit verschiedenen Substanzen erleiden, ausführlich erörtert worden. Die Resultate der beschriebenen Untersuchungen sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Chlorsilber, gleichviel ob mit Ueberschuss des Silbersalzes oder mit Ueberschuss von Salzsäure oder Chlornatrium bereitet, wird im Lichte zersetzt, es färbt sich violett (nicht schwarz); entlässt freies Chlor und hinterläßt ein Subchlorür (kein S⁺⁺ über, wie Davanne, Spiller, Malone u. A. behaupten).

2. Diese Zersetzung geht auch vor sich bei Ausschluss aller Feuchtigkeit und unter concentrirter englischer Schwei-

felsäure und Salpetersäure (entgegen den Angaben Seebecks).

3. Hg Cl und rauchende SO₃ verhindern die Zersetzung durch das Sonnenlicht gänzlich. Englische Schwefelsäure und Salpetersäure verlangsamen dieselbe nur.

4. Auch Eisenvitriollösung verlangsamt die Wirkung des Lichts auf Ag Cl (Wetzlar). Die Ursache liegt in der Absorption der chemisch wirkenden Strahlen durch die genannte Lösung.

5. Salpetersaure Silberoxydlösung befördert die Färbung des Ag Cl im Licht im geringen Grade. Dabei wird neben Silberchlorür freies Silber gebildet — jedenfalls in Folge der Zersetzung des Ag O NO₅.

6. Bromsilber, gleichviel ob aus überschüssiger Silber- oder aus überschüssiger K Br - Lösung dargestellt, färbt sich im Lichte blaßgrauviolett, schwächer als Chlorsilber, giebt dabei Brom ab und hinterlässt ein Silberbromür.

7. Dieses Silberbromür zersetzt sich in NH₃ unter Zurücklassung von metallischem Silber und Auflösung von Ag Br.

8. Salpetersäure verlangsamt die Zersetzung des Ag Br durch das Licht viel mehr als die des Ag Cl.

9. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird das blaßgrauviolett gefärbte Ag Br gelbgrau und heller, ohne dass sich Silber löst.

10. Salpetersaure Silberoxydlösung befördert die Zersetzung des Ag Br durch das Licht in hohem Grade; es färbt sich darunter binnen kurzer Zeit intensiv grauschwarz. Dabei wird nicht allein Silberbromür, sondern auch metallisches Silber ausgeschieden.

11. Aus überschüssiger Silberlösung gefälltes Ag Cl zerstetzt sich schneller im Licht als das aus Ueberschuss von Silberlösung gefällte Ag Br. Mit überschüssiger Na Cl - Lösung gefälltes Ag Cl zersetzt sich dagegen langsamer in Licht als das mit überschüssigem Na Br gefällte Ag Br.

12. Mit überschüssiger K J - Lösung gefälltes Ag J wird vom Licht nicht im geringsten affizirt.

13. Mit überschüssiger Silberlösung gefälltes AgJ färbt sich im Licht *blaßgrau*. Dabei wird *kein Iod* frei und ist demnach eine chemische Zersetzung höchst unwahrscheinlich.

14. Säuren (selbst verdünnte) *verlangsamen* die Färbung des AgJ im Sonnenlicht, am beträchtlichsten Salpetersäure, weniger verdünnte Schwefelsäure, noch weniger Essigsäure und Citronensäure.

15. Salpetersäure (von 1,2 sp. G.) bleicht das durch Licht grau gewordene AgJ und stellt die ursprüngliche Farbe wieder her, *ohne dass dabei Ag gelöst würde*. Schwefelsäure bewirkt nur ein Hellerwerden.

16. KJ-Lösung macht das aus überschüssiger Silberlösung gefällte tiefgelbe AgJ augenblicklich blaßgelb und gegen das Licht *unempfindlich*; das im Licht *grau* gewordene AgJ wird durch KJ ebenfalls blaßgelb.

17. AgONO_3 befördert die Färbung des AgJ im Sonnenlicht im hohen Grade, es färbt sich damit *tief grünlich schwarzgrau*.

18. Von den drei Salzen AgBr, AgCl, AgJ erfährt in Berührung mit AgONO_3 das AgBr im Sonnenlicht die intensivste Färbung, AgCl die schwächste.

19. AgONO_3 zerstetzt sich in fester Form im *reinen* Zustande *nicht* im Licht, aus Lösungen scheidet sich aber eine geringe Menge Silber in feinen schwarzen Körnchen aus.

20. KJ zerstetzt sich ebenfalls in fester Form nicht im Licht, gelöst scheidet es aber bald im Licht Iod aus.

In den vorstehenden Abschnitten sind die chemischen Veränderungen, die AgCl, AgBr und AgJ im Sonnenlicht erleiden, ausführlich geschildert worden. Damit sind jedoch die photographischen Prozesse keineswegs erklärt. Hier kommen noch ganz andere Reactionen in Betracht, als die bisher besprochenen, denn das Bild auf der photographischen Platte entsteht keineswegs durch eine *sichtbare Wirkung des Lichts*, etwa in Folge der Farbenänderung, die die Haloidsalze des Silbers durch Belichtung erleiden.

Im Gegentheil, die Iodsilber- oder Bromsilberschicht zeigt bei kurzer Belichtung in der Camera nicht die Spur eines Bildes, dieses erscheint erst, nachdem die Schicht entweder mit einer Eisenvitriolaflösung oder mit einer Pyrogallussäureauflösung (dem sogenannten Entwickler oder Hervorrufser) übergossen wird. Zur Erklärung dieser Erscheinungen muss die dritte oben gestellte Frage beantwortet werden:

Welche Veränderungen erleiden die vom Licht affirten Körper beim sogenannten Hervorrufungsproces?

Zur Beantwortung dieser Frage sind schon viele wichtige Versuche von Schnauff, Hardwich, Monckhoven, Davanne u. A. gemacht worden (s. o.).

Schnauff wies nach, dass eine reine AgJ-Schicht nach dem Belichten von reiner Gallussäure nicht im Geringsten affirirt würde, dass aber auf einer mit Silberauflösung getränkten AgJ-Schicht durch Gallussäure das Bild erscheine. Er sagt, dass das belichtete Iodsilber die Fähigkeit besitze, die durch die Gallussäure aus der Silberlösung reducirten Silbertheilchen anzuziehen und festzuhalten. Damit war die Basis zu einer wissenschaftlichen Erklärung des photographischen Prozesses gegeben. Hardwich, Monckhoven, Davanne u. A. führten die Schnauff'sche Erklärung weiter aus. Sie wiesen nach, dass das Bild auf einer belichteten reinen AgJ oder AgBr-Schicht durch Wirkung der Pyrogallussäure oder von Eisenvitriollösung nicht erscheine, wohl aber dann, wenn außer den genannten Substanzen noch Silberlösung auf die Platte gebracht werde¹⁾. (Hardwich, Manual S. 41, Davanne, *Chimie photographique*, pag. 82, Monckhoven a. a. O.) und erklärten deshalb die Entstehung des photographischen Bildes aus einer *Molecularanziehung*, die belichtetes Iodsilber auf die reducirten Silbertheilchen ausübe, wobei sie jedoch verschiedener Ansicht waren, über die Veränderungen, wel-

1) Diese Silberlösung braucht jedoch nicht, wie in dem Schnauff'schen Experiment, schon während der Beleuchtung auf der Platte zu seyn.

che das Iodsilber an und für sich im Lichte erleidet (s. o.) Auch ich machte einige Versuche über diesen Gegenstand, zunächst zu dem Zwecke, die Zustände, in denen sich das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege ausscheidet, genauer kennen zu lernen. Ich wies nach, daß das Silber dabei in 2 Varietäten auftritt¹⁾

- 1) als ein zusammenhängender Spiegel, der sich an die Wände des Glasgefäßes legt, indem die Reduction vor sich geht;
- 2) als ein graues oder schwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop entweder regelmäsig baumförmig krystallisiert oder als ein Haufen sehr feiner regellos gestalteter Körner erscheint. Ich nannte die letztere Varietät *körnig pulvriges Silber*.

Solches körnig pulvriges Silber entsteht z. B. *für sich allein* beim Vermischen einer Eisenvitriol- oder Pyrogallussäureauflösung mit einer Silberlösung, gleichzeitig mit Spiegelsilber bei der Reduction einer ammoniakalischen Silberlösung mit Weinstinsäure oder Milchzucker. Ich wies nach, daß das sich ausscheidende körnig pulvrig Silber grosse Neigung habe, sich an *raue* Stellen des Glases zu legen, und daß es dadurch bei der Spiegelversilberung mittelst Weinsäure oder Milchzucker und ammoniakalischer Silberauflösung Veranlassung zur Entstehung von Flecken gebe, daß es demnach in der Spiegelbelegung mittelst Silber ein schädliches Nebenproduct sey.

Anders ist es dagegen in der *Photographie*. Hier ist es ein *wichtiges* Hauptproduct, indem es durch Anlegung an die *belichteten* Stellen der Iodsilberschicht das *Erscheinen des Bildes* bewirkt. Photographie und Spiegelversilberung sind in gewisser Beziehung ähnliche Gewerbe, beide beruhen auf einer Reduction von Silbersalzen zu metallischem Silber. Bei der Spiegelbelegung sucht man einen *gleichartigen* Niederschlag von Spiegelsilber zu erzeugen und vermeidet möglichst den Niederschlag von körnig pulvri-

1) Bericht der Berliner Akademie der Wissenschaften vom 22. Mai 1862, auch Poggendorff's Ann. Bd. 117, S. 316.

gen; bei der Photographie dagegen sucht man auf der belichteten Platte einen *ungleichmäſigen* Niederschlag von körnig pulvrigem Silber zu erzeugen, ungleichmäßig nach Maafse der Belichtung. Dass die schwarze Substanz, welche das photographische Negativ bildet, wirklich metallisches Silber sey, kann man schon durch Drücken und Reiben mit Hülfe eines Fingernagels oder eines Glasstabs darthun. Sie wird dadurch *weiss und silberglänzend*.

Durch die hier geschilderten Untersuchungen ist hinreichend nachgewiesen, dass die lichtempfindliche Schicht durch die Insolation die Eigenschaft erlangt, in *statu nascenti* sich ausscheidendes körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten. Ueber die Ursache dieses seltsamen Verhaltens sind jedoch die Meinungen getheilt.

Davanne behauptet, dass diese Eigenschaft des belichteten AgJ darin beruhe, dass es in *Iod* und *Silber* zersetzt werde und das so frei gewordene Silber anziehend auf die Silbertheilchen im Hervorrüfer wirke.

Er gründete seine Ansicht auf ein Experiment von Young. Dieser belichtete eine Eiweißiodsilberplatte in der Camera, löste dann *alles* Iodsilber durch unterschweflisch-saures Natron auf und behandelte dann die Platte mit dem Hervorrüfer. Dieser bewirkte, obgleich *alles* Iodsilber entfernt war, dennoch das Erscheinen eines Bildes. Behandelte man jedoch die Platte vorher mit NO_3 , so erschien das Bild nicht. Davanne erklärt diese Erscheinung aus dem Freiwerden von Silber bei der Belichtung des AgJ. Dieses Silber bleibe, so sagt er, bei der Behandlung mit $\text{NaO}_3\text{S}_2\text{O}_8$ zurück und wirke bilderzeugend. (Barreswille u. Davanne *Chimie photogr.* p. 82).

Eine Widerlegung dieser Ansichten ist jetzt nicht mehr nöthig, da Davanne in neuester Zeit seinen Irrthum selbst eingestanden hat. Die ganze Erscheinung beruht auf dem Umstände, dass die Eiweißschicht eine gewisse Quantität Silbersalz — vielleicht im Zustande eines Silberalbuminats zurückhält und dass dieses im *Lichte* die Eigenschaft erlangt, mit dem Entwickler ein Bild zu erzeugen, eine Ei-

geschaft, die durch NO_3 zerstört oder doch geschwächt wird. (Photogr. Archiv 1863, S. 73.) Schneuß, Hardwich, Monckhoven u. A. halten dagegen die Veränderung des Iodsilbers für eine rein physikalische. Charakteristisch ist, dass in der Photographie beim Collodionverfahren als lichtempfindliche Substanz nicht eine Schicht von Chlorsilber, welches die stärkste sichtbare und chemische Veränderungen im Lichte erleidet, sondern eine Schicht von Iodsilber, das, wie oben gezeigt wurde, die schwächste Farben- und gar keine chemische Veränderung erfährt, oder auch eine Mischung von Iod- und Bromsilber angewendet wird.

Warum wenden die Photographen nicht reines Bromsilber und reines Chlor-Silber, sondern nur Iodsilber oder Mischungen desselben mit Bromsilber als lichtempfindliche Schicht an?

Zur Beantwortung dieser Frage ist es zunächst nötig, das photographische Verhalten jedes der Silberhaloidsalze für sich zu prüfen.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Experimente übergehe, will ich die wichtigsten Angaben früherer Forscher citiren. Bald nachdem Daguerre's Verfahren, auf belichteten Iodsilberplatten mittelst Quecksilberdämpfe ein Bild zu erzeugen, veröffentlicht war, fanden Claudet¹⁾, Gaudin²⁾ und Moser³⁾, dass eine Silberplatte, die mit Chloriod und Bromiod behandelt worden war, bedeutend lichtempfindlicher sey als eine reine Iodsilberplatte d. h. schon nach viel kürzerer Belichtung im Hervorräuer ein Bild entwickle. Schneuß sagt (Dingler's Journ. S. 146): dass Iodsalze den Lichteindruck sehr fest hielten und sich stark im Hervorräuer schwärzten, Bromsalz dagegen nur schwach.

1) *Journal of the Photographic Society May 1861.*

2) *Comptes rendus 18. Oct. 1841.*

3) Pogg. Ann. Bd. 46, S. 200. Moser sagt zehnmal empfindlicher.

Andere wollten eine grössere Empfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen gefunden haben. (Hardwick, Manual S. 87, Barreswill und Davanne, *Chimie photographique* Pag. 413). Schrank fand (photograph. Archiv 1861, S. 61) experimentell beim Aufuehmen eines grünen Modells, dass eine Collodionbrounsilberschicht viel weniger empfindlich sey als eine Collodioniodsilberschicht, und dass auch die Mischung von Iod- und Bromsilber eine geringere Empfindlichkeit als Iodsilber allein zeige.

In Betreff der *Mischung* von Brom- und Iodsilber äussert Hardwick, dass unter Umständen das AgBr als Zusatz zu Iodsilber die Empfindlichkeit vermindern könne, nämlich bei Anwendung eines schwachen Silberbades und von Pyrogallussäure-Entwickelung, dass es dagegen nicht vermindernd wirke bei Anwendung eines starken Silberbades und Eisenentwicklers. Außerdem sollen die Bilder klarer und frei von Flecken bleiben. (Hardwick, Manual S. 148.)

Sutton sagt, dass Bromsalze die Empfindlichkeit vermehren, sobald keine organischen Salze in dem Entwickler vorhanden seyen, im andern Fall sie aber vermindern. (Photogr. Archiv 1861, S. 32.)

Auch Liesegang sagt (Photogr. Archiv 1861, S. 161) dass die verschiedenen Resultate, die Ag J in Verbindung mit Ag Br ergeben haben, in der verschiedenen Natur des Entwicklers begründet seyen.

Mit Eisenvitriol entwickelt zeigt sich Bromiodsilber entschieden empfindlicher, mit Pyrogallussäure aber nicht, dann soll auch bei nicht ganz reinen Präparaten Bromiodsilber viel fehlerfreiere Bilder liefern, die Halbschatten deutlicher wiedergeben und die sogenannte Solarisation (ich komme später auf dieselbe zurück) verhindern (a. a. O.).

Aus diesen historischen Notizen geht hervor, dass nur wenige Versuche mit *reinen* Silberhaloidsalzen angestellt worden sind, namentlich in Betreff des Ag Br und Ag Cl.

Ich unternahm nun eine Anzahl Versuche, um das Ver-

halten der reinen belichteten Silberhaloidsalze gegen den Hervorrufer festzustellen.

Ich fertigte mir dazu eine Anzahl mit den genannten Substanzen getränkter Papierblätter, indem ich reines photographisches Rohpapier auf einer Lösung von 10 Th. Iodkalium in 100 Th. Wasser 2 Minuten schwimmen, dann abtropfen und trocknen ließ. Ebenso tränkte ich Papiere mit Bromkalium mittelst einer Lösung von 10 Th. Bromkalium in 100 H₂O, und endlich stellte ich in gleicher Weise ein Chlornatriumpapier her, mit Hilfe einer Lösung von 5 Th. NaCl in 100 Th. Wasser. (Obige Verhältnisse von KJ, KBr, NaCl entsprechen ungefähr den Aequivalenten.) Die so bereiteten Papiere wurden dann in der Nacht — bei mattem Gaslicht auf einer Lösung von 8 Th. AgO NO₃ in 100 Th. Wasser 2 Minuten schwimmen gelassen, dann zum Abtropfen aufgehängt und endlich in eine grosse Schale mit Wasser geworfen. Aus der ersten Schale wanderte das Papier in eine zweite, dann in eine dritte u. s. w. bis das Waschwasser nicht mehr auf freies Silber reagierte. Dann wurden die Papiere zum Abtropfen aufgehängt und endlich mit Anwendung von Wärme und Fließpapier getrocknet.

Zum Studium der Veränderung, die möglicher Weise das Papier bei dem Baden in Ag-Lösung erleiden könnte, wurde ein Stück rohes Papier derselben Behandlung mit Silberlösung unterworfen wie die oben genannten Papiere.

Das so erhaltene AgCl-Papier sah rein weiß, das AgBr Papier blaßgelb, das AgJ-Papier dunkelgelb, das Röhlpapier weiß aus. Sie wurden alle in verschlossenen Pappkästen, die ihrerseits wieder in Holzkästen standen, im dunkeln Zimmer aufbewahrt. So hielten sie sich 3—4 Wochen, später verriethen sie durch leise Färbung, daß dennoch eine Spur von Licht zu ihnen gedrungen war, die im Lauf von Wochen dieselbe Veränderung hervorgebracht hatte, wie starkes Licht in wenigen Sekunden.

Es wurden nun aus den Papiere kleine Streifen geschnitten, dieselben behufs der Prüfung ihres Verhaltens gegen das Licht in ein Buch geklemmt (im dunklen Zimmer),

dann an das Licht gebracht und in Intervallen von 1 oder mehreren Minuten oder Sekunden herausgezogen.

Nach Beendigung der Exposition wurden sie in das Dunkelzimmer zurückgebracht, dort mit Wasser angefeuchtet und mit dem Entwickler übergossen.

Der Entwickler bestand aus einer Auflösung von 1 Gr. Pyrogallussäure und 1 Gr. Citronensäure in 250 Th. Wasser. Es wurden zu 5 Cubikcent. desselben 4 Tropfen einer 5 prozentigen Höllensteinauflösung gesetzt und diese Mischung über die Papiere gegossen. (Eisenvitriol ist als Entwickler bei Papier nicht anwendbar.)

Die zugesetzte Citronensäure hat nur den Zweck, die Reduction der Silbersalze durch die Pyrogallussäure zu verlangsamen.

Mischt man reine Pyrogallussäure mit Silberauflösung, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von körnig pulvrigem Silber, vermischt mit einer schwarzen durch NH₃ ausziehbaren Substanz. Ein solcher jäh entstehender Niederschlag legt sich aber nicht allein an die belichteten, sondern auch an die unbelichteten Stellen. Anders ist es beim Zusatz der Säure, der Niederschlag ist dann heller d. h. reiner, er erscheint langsamer, legt sich zuerst an die belichteten Stellen und erst später, wenn die Zersetzung zu Ende geht, werden auch die nicht belichteten Stellen schwach gefärbt. Es ist jedoch leicht, den Entwickler vor diesem Zeitpunkte zu entfernen und so reine Resultate zu erhalten.

Ich ließ dann einen Wasserstrahl über die Papiere fließen, wusch sie aus, verglich sie im Lampenlicht mit Bezug auf ihre Färbung und fixierte sie mit NaO₂S₂O₈, wenn es mir nötig erschien.

Das Experiment. Es wurden ein Streifen AgCl-, ein Streifen AgBr-, ein Streifen AgJ-Papier und ein Streifen des in Höllenstein gebadeten und dann gewaschenen Rohpapiers, alle halb bedeckt, eine Minute bei diffusem Tageslicht exponirt. Das AgJ-Papier wurde dadurch schwach grau; das AgBr-Papier bläsigrauviolett, das AgCl-Papier bläsigrauviolaett. Sämtliche Papiere wurden mit dem Entwickler

(a. o.) übergossen. Die belichteten Stellen wurden alsbald dunkler, am schnellsten beim AgJ, später beim AgBr und AgCl. Die Färbung nahm allmählich zu und stellte alsdann beim AgJ ein tiefes Schwarzgrau, beim AgBr ein helleres Bräunlichgrau, beim AgCl eine blaßbraungelbe Nuance dar.

Das Rohpapier färbte sich zwar merklich, jedoch nur sehr schwach auf der belichteten Seite.

Läßt man Rohpapier mehrere Minuten an der Luft liegen, so färbt es sich bräunlich, ein Beweis, daß es eine Spur Silber trotz des Waschens zurückgehalten hat.

(2) Dasselbe Experiment wurde wiederholt, jedoch nur Pyrogallussäure ohne Silberlösung auf die Papiere gegossen, sie färbten sich dabei, selbst nach minuteulangem Wirken, nicht.

Aus diesen beiden Experimenten ist erwiesen:

- 1) daß Pyrogallussäure allein belichtetes AgJ, AgBr und AgCl-Papier nicht verändert;
- 2) daß die genannten Haloïdsalze durch das Licht die Eigenschaft erlangen in *statu nascenti* sich ausscheidendes körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten;
- 3) daß Papier, das in Silberlösung gebadet ist, selbst nach langem Waschen noch eine Spur Silber zurückhält, sich im Lichte bräunt und gegenüber dem Entwickler ähnlich verhält, wie belichtetes AgCl, AgBr und AgJ.

Ich suchte nun die Intensität der Färbung, die die genannten Papiere bei gleicher Belichtung im Hervorrüfer erlangen, genauer zu vergleichen, fand jedoch bei wiederholten Experimenten, daß die Resultate etwas ungleich ausfielen.

Bald merkte ich, daß Ungleichheiten in der Präparation die Ursache waren. Um diese Zeit erschien die schöne Arbeit von Bunsen und Roscoe, (Photochemische Untersuchungen Pogg. Ann. Bd. 117, S. 529). Bunsen gibt darin an, daß man, um ein gleichmäßig lichtempfindliches

Ag Cl-Papier darzustellen, dasselbe vollständig in die Chlor-metallauflösung eintauchen müsse.

Demzufolge stellte ich mir eine neue Reihe der Silber-haloidpapiere dar, indem ich sie vollständig in Na Cl-, K J- und K Br-Lösung, als auch später in die Silberlösung ein-tauchte, im übrigen aber genau ebenso behandelte, wie oben angegeben.

Die so erlangten Papiere gaben übereinstimmende Re-sultate.

Es wurden nun drei solcher Papiere mit hervorragen-den Enden in ein Buch geklemmt, dieses in einen Papp-kasten gelegt und an das diffuse Licht gebracht. Hier wurde der Kasten geöffnet und die Papiere in Intervallen von $\frac{1}{2}$ Minute herausgezogen, so wurde die Exposition 2 Mi-nuten fortgesetzt, dann das Ganze in's dunkle Zimmer zu-rückgebracht.

Das Ag J zeigte sich blaßgrau, das Ag Br blaßgraувio-lett, das Ag Cl blaßviolett. Beim Ag Cl und Ag Br war die Färbung um so tiefer, je länger die Belichtung gedauert. Beim Ag J zeigten sich die über eine Minute insolirten Stellen nicht tiefer gefärbt als die 1 Minute belichtete Stelle, diese jedoch etwas dunkler als die $\frac{1}{2}$ Minute expo-nierte. Mit dem Hervorrüster übergossen färbte sich das Ag J am schnellsten, später das Ag Br, noch später das Ag Cl.

Anfangs zeigten sich Unterschiede in der Färbung der einzelnen verschieden lange belichteten Stellen, diese ver-wischten sich jedoch beim Ag Br und Ag J sehr bald, sie färbten sich dann auf den länger als 1 Minute belichteten Stellen ziemlich gleichmäßig, etwas schwächer dagegen auf den $\frac{1}{2}$ Minute exponierten Stellen. Das Ag J wurde tief schwarzgrau, das Ag Br heller bräunlichgrau. Das Ag Cl-Papier färbte sich nur schwach braungelb und um so inten-siver, je länger die Belichtungsdauer gewesen war.

Zu bemerken ist, daß sich das Ag Cl und Ag J auch auf den nicht belichteten Stellen, das erstere schwachgelblich, das zweite schwach grau färbte, das Ag Br blieb da-gegen auf den nicht belichteten Stellen rein.

Aus diesem 5 Mal mit gleichem Resultat wiederholten Versuche geht hervor:

Von den drei Silbersalzen färbt sich nach der Exposition im Licht bei völlig gleichen Verhältnissen das Ag J im Entwickler am intensivsten, das Ag Cl am schwächsten.

Dieses Resultat ist jedenfalls merkwürdig. Gerade das Silbersalz, welches durch das Licht *allein* die intensivste Farben- und die intensivste chemische Veränderung erfährt, nämlich Ag Cl färbt sich im Entwickler am schwächsten, das Ag J dagegen, das im *Lichte* allein die schwächste *sichtbare* und gar *keine* wahrnehmbare chemische Veränderung erleidet, färbt sich im Entwickler am intensivsten.

Schon hieraus folgt, was auch die folgenden Untersuchungen, wie sich noch zeigen wird, bestätigen, daß die durch das Licht bewirkte Veränderung, welche die genannten Körper befähigen Silbertheilchen anzuziehen, nicht parallel gehen mit den *chemischen* Veränderungen, also jedenfalls etwas davon *Verschiedenes* sind.

Ich muß deshalb eine andere Wirkung des Sonnenlichts neben der chemischen annehmen. Diese Wirkung des Lichts, welche das Iodsilber und andere Körper befähigt, körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten, nenne ich die *graphische Wirkung*.

Die Fähigkeit gewisser Körper *nach der Belichtung* körnig pulvriges Silber¹⁾ anzuziehen, nenne ich *photographische Empfindlichkeit*.

Die dunkle Färbung, die sie im Entwickler annehmen, *photographische Färbung*.

Diesen Begriffen gegenüber stelle ich die *chemische Wirkung* des Lichts, d. i. den durch das Licht gegebenen Anlaß zu chemischer Zersetzung oder Verbindung; die *photochemische Empfindlichkeit* d. i. die Fähigkeit gewisser Verbindungen, sich im Sonnenlicht chemisch zu zersetzen; die *photo-chemische Färbung* d. i. die Farbenveränderung, die sie dabei erleiden.

1) oder auch andere Körper, z. B. Quecksilbertheilchen, wie im Daguerreotypprozeß.

Demnach kann ich den oben erwähnten Satz auch so fassen: *Iodsilber ist photographisch am empfindlichsten, Chlorsilber am unempfindlichsten, Bromsilber steht in der Mitte.*

Ich gebe jetzt zur Beschreibung des photographischen Verhaltes der Silberhaloide bei Gegenwart anderer Körper über.

Es liegen über diesen Einfluss schon vielfache Erfahrungen vor. Man weiß aus der photographischen Praxis, dass Säuren die Empfindlichkeit der photographischen Platten vermindern, dass nasse Platten mit adhäsirender Silberlösung bedeutend empfindlicher sind als solche, bei denen die Silberlösung abgewaschen ist.

Die Wirkungen der genannten Körper auf die einzelnen Bestandtheile der photographischen Platten d. h. auf AgJ und Ag Br für sich allein sind jedoch nur unvollständig untersucht worden. Ich unternahm deshalb die folgende Reihe von Experimenten.

1. Einfluss des Wassers.

Ag Cl-, Ag Br- und Ag J-Papier wurde zur Hälfte mit destillirtem Wasser benetzt, dann auf Fließpapier abgetrieben und noch feucht 1 Minute exponirt, alsdann mit dem Entwickler übergossen. Die feuchten und trocknen Stellen der einzelnen Papiere verhielten sich photographisch fast gleich.

2. Einfluss der Säuren.

Bei den früher beschriebenen Experimenten wurde ein Einfluss der Säuren auf die photochemische Färbung des Ag Br und Ag J nachgewiesen und auch gezeigt, dass die genannten durch das Licht gefärbten Salze durch Säuren wieder ganz oder zum Theil gebleicht werden.

Noch auffallender ist der Einfluss der Säuren auf die photographischen Eigenschaften der genannten Salze.

Ag Br- und Ag J-Papier wurden zum Theil mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. benetzt und 5 Minuten im diffus-

sen Licht exponirt, dann im Dunkeln die Säure abgespritzt, die Papiere in ein großes Gefäß mit Wasser geworfen und hierin 5 Minuten liegen gelassen, nachher entwickelt.

Schon vor dem Entwickeln bemerkte man die hellere Färbung der mit NO_3 benetzten Stellen, die auch nach dem Abwaschen blieb.

Im Entwickler färbten sich die mit NO_3 benetzten Stellen *gar nicht*, während die anderen tief schwarzgrau resp. braungrau wurden.

Dasselbe Experiment wurde mit verdünnter SO_4 und Essigsäure gemacht. Es fand sich, daß die so benetzten Stellen sich im Hervorrüfer schwächer färbten als die nicht benetzten. Demnach vernichten oder schwächen Säuren die photographische Empfindlichkeit.

Ebenso wie bei, wirken die Säuren auch *nach der Exposition*.

2 Streifen Ag Br- und Ag J-Papier wurden $1\frac{1}{2}$ Minute belichtet, dann im Dunkeln theilweise mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. benetzt und 5 Minuten liegen gelassen, nachher mit Wasser gewaschen und hervorgerufen.

Die mit Säure benetzten Stellen verhielten sich *ganz indifferent*, während die übrigen tief dunkelten, demnach zerstörte Salpetersäure den Lichteindruck, den Ag Br und Ag J erlitten hatten. Dieses Verhalten zeigt wieder deutlich den Unterschied zwischen chemischer und graphischer Wirkung des Lichts; die erstere kann durch NO_3 nicht wieder aufgehoben werden, die letztere wird dadurch *vollständig vernichtet*.

Derselbe Versuch wurde mit verdünnter Schwefelsäure ($1 \text{ SO}_3, 5 \text{ HO}$) und Essigsäure gemacht. Hierbei färbten sich die mit Säure benetzten Stellen später und schwächer als die übrigen. Essigsäure wirkte etwas schwächer als SO_3 . Die hindernde Wirkung der Säuren äußert sich demnach bei der photographischen Färbung in viel stärkerem Grade, als bei der photo-chemischen Färbung.

Auch Norris beobachtete die Zerstörung des Lichteindrucks durch Säuren beim Ag J (Hardwich, Manual S. 52).

Da ich oben festgestellt habe, dass bei der Wirkung der Säuren auf Ag Br und Ag J keine Lösung von Silber erfolgt, so muss ich schliessen, dass das ganze eine bloße Contactwirkung sey.

In den photographischen Prozessen wirkt die Säure jedoch noch in anderer Hinsicht, sie verzögert nämlich nicht nur die Wirkung des Lichts in der Camera, sondern auch die Reduction des Silbers durch den Hervorrüfer, deshalb setzt man ja auch zu letzterem Säure, um die Reduction reguliren zu können. Diese Säure wird aber auch nach der Belichtung nachtheilig wirken, indem sie die durch das Licht bewirkte Veränderung zum Theil wieder aufhebt. Es ist deshalb räthlich den Zusatz von Säure auf ein Minimum zu beschränken.

3. Wirkung des Iodkaliums.

Oben habe ich nachgewiesen, dass AgJ_β bei Gegenwart von KJ blaßgelb und lichtunempfindlich wird, ebenso: dass die durch das Licht hervorgerufene graue Färbung des AgJ_β durch KJ wieder aufgehoben wird. Noch charakteristischer ist das Verhalten des KJ gegenüber den photographischen Eigenschaften. (Hier kann nur AgJ-Papier angewendet werden, da Ag Br und Ag Cl sich mit KJ sogleich umsetzen und AgJ liefern.) 2 AgJ-Papiere wurden mit frischer KJ-Lösung zum Theil befeuchtet und exponirt. Die befeuchteten Stellen blieben blaßgelb, während die übrigen sich gelbgrau färbten.

Die Papiere wurden alsdann im Dunkeln mit Wasser gewaschen und entwickelt. Dabei blieben die mit KJ befeuchteten Stellen völlig farblos oder gelb, während die übrigen sich tief grauschwarz färbten.

Ebenso wurden 2 Papiere nach der Exposition mit KJ-Lösung übergossen und 2 Minuten liegen gelassen, dann sorgfältig abgespült. Die mit KJ befeuchteten Stellen sahen schon vor dem Entwickeln entschieden blässer, beim Entwickeln färbten sie sich fast gar nicht, erst spät bedeckten sie sich mit einem blaßgrauen Schleier, während die nicht mit KJ befeuchteten Stellen intensiv dunkel wur-

den. Déméus^{ch} wirkt KJ sowohl während als auch nach der Belichtung zerstörend auf den Lichteindruck.
Schaua^s' Resultate (Photogr. Archiv 1860, S. 115) scheinen dem letzten Satze zu widersprechen. Er fand, daß eine feuchte photographische Platte nach der Exposition mit HO gewaschen, dann mit KJ-Lösung übergossen und wieder gewaschen, dennoch ein Bild entwickle. Dieser Umstand erklärt sich vielleicht daraus, daß Schaua^s nicht mit reinem AgJ, sondern mit AgJ in Berührung mit salpetersaurēm Silberoxyd experimentirte.

Wirkung des salpetersauren Silberoxyds.

In dem ersten Theile dieser Arbeit wurde nachgewiesen, daß unter AgO NO_3 -Lösung die Silberhaloidsalze, namentlich Ag Br und Ag J eine viel dunklere Farbe annehmen als für sich allein. In ähnlicher Weise befördert AgO NO_3 auch die photographische Empfindlichkeit.

Es wurden zur Nachweisung dieser Wirkung AgCl-, Ag Br-, Ag J- und Rohpapier stellenweise mit AgO NO_3 (1 Salz, 10 HO) befeuchtet und (1 bis 5 Min.) exponirt. Hierbei beobachtet man schon eine tiefere Färbung der mit AgO NO_3 benetzten Stellen. Sämtliche Papiere wurden in Wasser geworfen und 8 Minuten darin gelassen, dann abgespült und entwickelt, bei allen färbten sich die mit AgO NO_3 benetzten Stellen schneller und intensiver als die anderen.

Um nachzuweisen, welches der Papiere mit Höllensteinslösung am stärksten photographisch inducirt wird, wurden die genannten Papiere nach der Benetzung mit Höllenstein gleichzeitig an das Licht gebracht, und gleich lange (1—2 Minuten) exponirt, dann gewaschen und gleichzeitig entwickelt. Die in bloßem Sonnenlicht erlittene Färbung der mit AgO NO_3 benetzten Stellen entsprach dem bereits früher Beobachteten. Am intensivsten war Ag Br, am schwächsten das Ag Cl, noch schwächer das Rohpapier gefärbt (s. o.). Im Entwickler aber färbte sich Ag J am tiefsten und wurde grauschwarz, etwas weniger tief (nur braun).

schwärzlich das Ag Br) noch schwächer das Ag Cl und am schwächsten das Rohpapiér.

Demnach wird in Berührung mit AgO NO₃ das Ag J am stärksten affizirt, schwächer das Ag Br, noch schwächer das Ag Cl. Diese Körper verhalten sich also in Berührung mit AgO NO₃ ganz ähnlich wie im reinen Zustande.

Man hat aus der größeren Empfindlichkeit des Ag J bei Gegenwart von AgO NO₃ den Schluss gezogen, dass reines Iodsilber überhaupt unempfindlich sey und nur einer Spur salpetersauren Silberoxyds, die auch nach langem Waschen nicht entfernt werden könne, seine Empfindlichkeit verdanke.

Sutton¹⁾ hat namentlich diese Ansicht stark verfochten. Er geht von der Thatsache aus, dass aus überschüssiger KJ-Lösung gefalltes Ag J unempfindlich sey. Er meint, dass es ihm unwahrscheinlich dünke, dass eine Spur zurückgehaltener KJ Ursache dieser Unempfindlichkeit seyn solle und dass er deshalb annehmen müsse, Ag J sey an und für sich nicht im Licht zersetbar, sondern befördere nur sehr energisch die Zersetzung anderer mit ihm in Berührung stehender zersetzbarer Silbersalze. Demnach giebt er ihm nur die Rolle einer bloßen Contactsubstanz.

Um nun die Empfindlichkeit des ausgewaschenen Ag J zu erklären, nimmt er eine Spur zurückgehaltenen AgO NO₃ darin an, welches das allein lichtempfindliche bilden soll, dessen Empfindlichkeit nur durch die Gegenwart des Ag J befördert wird. Er begeht hier eine Inconsequenz. Er sträubt sich anzunehmen, dass eine Spur KJ dem Ag J beigemischt von Wirkung seyn solle, schreibt aber gerade der Spur Silbersalz, die im Iodsilber zurückbleiben soll, eine wesentliche Wirkung zu. Er geht aber noch weiter. Um die Empfindlichkeit der Daguerreotypplatten zu erklären, bei deren Präparirung nur metallisches Silber und Iod- oder Bromiöddämpfe, aber keine Silbersalze in Anwendung kommen, nimmt er an, es werde beim Putzen derselben auf der Oberfläche eine Spur Silberoxyd erzeugt und dieses bilde

1) Photogr. Archiv 1862, S. 188.

den eigentlich lichtempfindlichen Körper!! Er hat diese etwas gewagte Behauptung durch keinen experimentellen Beweis gestützt. Ich habe deshalb auch nicht nötig, sie zu widerlegen. Ebenso erklärt er die von vielen Seiten behauptete größere Empfindlichkeit, die mit Iodsilber gemischtes Brömsilber zeigt, aus der Contactwirkung, die Iodsilber auf alle durch das Licht zersetzbaren Silbersalze ausüben soll, und sagt sogar, dass bei der Zersetzung derselben metallisches Silber frei werde. Dass die letztere Annahme unrichtig ist, habe ich bereits oben nachgewiesen. Warum er das Freiwerden von metallischem Silber bei dem Belichtungsprozesse annimmt, ist mir nicht klar. Er sagt nicht, dass es zur Entstehung des Bildes nothwendig sey, wie dies ganz positiv Davanne behauptet hat (s. o.). Auch Schnauß (a. a. O.) und Monckhoven (Photogr. Archiv 1862, S. 198) halten die Gegenwart einer Spur freien Nitrats im AgJ für nothwendig. Dass das AgJ wirklich, selbst nach langem Auswaschen, eine Spur Silber zurück halte, war mir nicht unwahrscheinlich; dass das Papier, welches den Träger des AgJ bildet, etwas AgOONO_3 zurückhält, habe ich oben positiv nachgewiesen. Ich glaubte deshalb im Anfang ebenfalls an eine wesentliche Wirkung dieser AgOONO_3 -Spur. Beim Belichten von Iodsilber in Berührung mit AgOONO_3 , wird Silber frei, wie ich gefunden habe. Diese freigewordenen Silbertheilchen ziehen, so vermuthe ich, Silber aus dem Entwickler an und bewirken so das Erscheinen des Bildes. Die günstige Wirkung des überschüssig vorhandenen AgOONO_3 , würde sich deshalb leicht aus der dadurch vermehrten Silberausscheidung erklären, die hindernde Wirkung der Säuren einfach aus der Erschwerung der Reduction, die Vernichtung der photographischen Eigenschaften des belichteten AgJ durch Säuren aus einer dadurch erfolgten Auflösung der vom Licht reduzierten Silbertheilchen. Kurz der ganze Cyklus der hier besprochenen Erscheinungen würde sich aus dem eben entwickelten Gesichtspunkte leicht erklären lassen. Dennoch ist dieser Gesichtspunkt

nicht haltbar, indem er mit den folgenden Thatsachen in Widerspruch steht.

1) Er erklärt nicht das Hellgelbwerden des durch Licht grau gefärbten Ag J durch KJ und die damit verbundene Vernichtung der Empfindlichkeit, denn metallisches Silber wird selbst im fein zertheilten Zustande durch KJ nicht affizirt.

2) Auch die bleichende Wirkung, die NO₃ auf belichtetes Ag Br und Ag J ausübt, und die damit verbundene Vernichtung der photographischen Wirkung kann nicht von einer Auflösung von dem Iodsilber abhängenden, metallischen Silbertheilchen herrühren, denn die Salpetersäure reagirt nach der Wirkung nicht auf Silber.

3) Am überzeugendsten beweist jedoch der folgende Versuch, dass eine Anwesenheit von AgO NO₃ im Ag J nicht die Empfindlichkeit desselben bedingt.

Ich schnitt 2 Streifen Ag J-Papier und legte diese im Finstern in 5 prozentige Kochsalzlösung; hierin blieben sie eine Stunde. Die Farbe der Papiere änderte sich dabei nicht im geringsten. Sie wurden nun ausgewaschen und in Wasser liegen gelassen, nachher mit einem nicht in Kochsalz gebadeten, angefeuchteten Ag J-Papier gleichzeitig exposirt und gleichzeitig hervorgerufen.

Wenn wirklich eine Spur AgO NO₃ in dem Iodsilber vorhanden wäre, so musste dieses offenbar durch Einwirkung des Kochsalzes zerstört und in Ag Cl umgewandelt seyn, und wenn die Gegenwart des AgO NO₃ die Empfindlichkeit des Ag J bedingte, so musste diese in dem mit Kochsalz behandelten Papiere entweder schwach oder gar nicht vorhanden seyn. Im Entwickler schwärzten sich aber beide Papiere gleich schnell und das mit Kochsalz behandelte Papier sogar noch etwas intensiver als das reine.

Dieser mehrmals mit gleichem Resultat wiederholte Versuch zeigt zur Genüge, dass eine Spur AgO NO₃ im Iodsilber nicht die Ursache seiner Empfindlichkeit ist. — Ich

könne nun schliefslich auf das Verhalten der Mischungen von Silberhaloidsalzen. Die von anderen Forschern darüber veröffentlichten Daten sind bereits oben erwähnt. Meine eigenen Versuche betrafen:

das Verhalten der Mischungen von Iodsilber und Bromsilber.

Ich stellte oben fest, dass AgBr für sich allein photographisch schwächer wirke als AgJ für sich allein; um nun zu prüfen, wie eine Mischung der Körper sich verhalte, mischte ich $\frac{2}{3}$ einer 10prozentigen Iodkaliumlösung mit $\frac{1}{3}$ einer 10 procentigen Bromkaliumlösung, präparirte darin Papiere und sensibilisierte sie ebenso, wie ich es bei Bereitung der reinen AgJ- und AgBr-Papiere angegeben habe. Streifen des so erhaltenen AgJ-AgBr-Papiers wurden nun gleichzeitig mit AgJ-Streifen exponirt und mit Pyrogallussäure hervorgerufen. Es ergab sich aus 8 übereinstimmenden Versuchen, dass die AgJ-AgBr-Papiere sich schneller und etwas dunkler färben, als die reinen AgJ-Papiere.

Ebenso wurde AgBr-AgJ-Papier in Berührung mit Silberlösung stärker affizirt als ebenfalls mit Silberlösung benetztes AgJ-Papier.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass eine Mischung von AgBr und AgJ lichtempfindlicher ist, als reines AgJ, selbst bei Anwendung von Pyrogallussäure-Entwicklung (entgegen der Annahme von Sutton und Liesegang s. o.).

Eine Erklärung dieses eigenthümlichen Einflusses vermag ich noch nicht zu geben. Mit Rücksicht darauf, dass AgO_{NO₃} die Empfindlichkeit befördert, dass auch der in Kochsalz gebadete AgJ-Streifen, der eine Spur AgCl enthielt [gebildet aus der Einwirkung des Kochsalzes auf die im Papier zurückgehaltene Spur AgO_{NO₃}, (s. o.)] eine etwas grössere Empfindlichkeit (s. o.) zeigt, ebenso wie die Präparirung der Daguerreotypplatten mit Chloriod (Moser), und dass endlich auch AgBr dem AgJ beigemischt, die Empfindlichkeit erhöht, vermuthe ich, *dass alle durch das Licht*

chemisch versetzbaren Silbersalze, dem Ag J beigemischt, im Stande sind die Empfindlichkeit desselben zu steigern.

Ich komme nun noch auf eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen zu sprechen, die schon seit längerer Zeit bei den Daguerreotypplatten und auch bei den photographischen Platten beobachtet worden sind, und unter dem Titel:

Phänomene der Solarisation

zusammengefaßt werden.

Wenn man nach Moser (Pogg. Ann. Bd. 56, S. 217) eine iodirte Silberplatte kurze Zeit in der Camera belichtet und dann Quecksilberdämpfe aussetzt, so schlagen sich diese an den belichteten Stellen nieder und man erhält ein positives Bild, das in seinen Licht- und Schattenpartien dem Originale entspricht; läßt man die Platte jedoch längere Zeit in der Camera, so entsteht durch Quecksilberdämpfe ein negatives Bild, d. h. ein Bild, in dem die hellen Partien des Originals dunkel, die dunkeln hell erscheinen.

Die am stärksten belichteten Theile der Platte condensiren also in diesem Falle gar kein Quecksilber mehr.

„Wenn somit, sagt Moser (a. a. O.), Licht auf Iodsilber wirkt, so ertheilt es ihm im zunehmenden Verhältnis die Modification Quecksilberdämpfe zu condensiren, wirkt es aber von einem gewissen Zeitpunkt ab weiter, so nimmt es ihm diese Modification wieder.“

Man hat diese seltsame Erscheinung mit dem Namen „Solarisation“ bezeichnet, und in der praktischen Photographie auf Collodion Wahrnehmungen ähnlicher Art gemacht. Man hat beobachtet, daß bis zu einem gewissen Punkt die Negativplatten sich der Lichtintensität proportional im Entwickler schwärzen, daß aber zu stark belichtete Stellen der Platte keine tiefen Schwarzen im Entwickler erlangen, sondern gelbroth und durchsichtig bleiben.

Ich machte zur näheren Prüfung der angeführten merkwürdigen Erscheinungen folgende Versuche:

1. 2 Streifen AgJ-Papier wurden in ein Buch geklemmt, in das directe Sonnenlicht gelegt, nach 2 Stunden

etwas herausgezogen, ebenso nach 1 Stunde; endlich nach $\frac{1}{2}$ Minute das Ganze in das Dunkle gebracht; die nach einander herausgezogenen Stellen des Papiers waren demnach 3 Stunden, 1 Stunde und $\frac{1}{2}$ Minute exponirt. Im Hervorrufer färbte sich die $\frac{1}{2}$ Minute belichtete Stelle am dunkelsten, heller wurden die 1 Stunde, noch heller die 2 Stunden belichteten Theile. Demnach zeigte im directen Sonnenlicht sich bei diesem Experiment schon nach $\frac{1}{2}$ Minute das Maximum der photographischen Wirkung.

Dasselbe Experiment wurde gleichzeitig mit Ag Br-Papier gemacht und auch hier constatirt, dass schon bei $\frac{1}{2}$ Minute länger Belichtung das Maximum der photographischen Wirkung eintrat. Nun wurde die Expositionsduer auf kurze Intervalle beschränkt. Ich ließ 2 sehr eben gehobelte Brettchen machen, beklebte diese mit Papier und brachte einen Falz um das eine an. Auf das untere horizontale Brettchen klebte ich mit Mundleim die zu untersuchenden Streifen von AgJ- und AgBr-Papier etc. neben einander, deckte das andere Brettchen darauf und brachte das Gauze so an das Licht. Hier wurde das obere Brettchen successive je $\frac{1}{2}$ Zoll seitwärts geschoben und dadurch die so freigelegten Theile der Papiere dem Licht ausgesetzt.

Ich klebte zunächst einen Streifen AgJ und einen Streifen AgBr-Papier parallel neben einander auf und rückte das deckende Brettchen am Licht (diffuses Licht des blauen Himmels den 10. April Morgens 10 Uhr) in Intervallen von 5, 5, 5, 2, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Minute seitwärts.

Das Iodsilber färbte sich dabei grau, das Browsilber blaß violett; die graue Färbung des ersten nahm in den Intervallen $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 Minute zu, nachher aber blieb sie gleich, beim AgBr dagegen nahm die chemische Färbung proportional der Dauer der Lichtwirkung zu. Umgekehrt war es im Entwickler; hier färbte sich bei beiden Papieren die $\frac{1}{4}$ Minute belichtete Stelle am stärksten, alle übrigen um so schwächer, je länger sie belichtet worden waren. Man sieht aus diesem Experiment, dass die chemische Färbung mit der photographischen nicht parallel geht, denn die erstere ist

der Belichtungsdauer proportional, während die letztere sich am intensivsten auf der die kürzeste Zeit belichteten Stelle zeigte.

Bei einem zweiten Versuche der Art, wo ich bei diffusen Licht des heiteren blauen Himmels in Intervallen von 15, 10, 5, 2, 1 Sekunde exponierte, die nach und nach freigelegten Theile also 38, 23, 13, 8, 3, 1 Sekunde belichtet worden waren, fand ich, dass die photographische Färbung von 1 — 13 Sekunden zunahm, in dem folgenden Intervall nahezu gleich blieb, dann wieder abnahm; dies geschah sowohl beim Brom- als auch beim Iodsilber. Demnach tritt hier das Maximum der Wirkung zwischen 10 und 23 Sekunden ein. An demselben Tage machte ich in der Mittagszeit einen zweiten Versuch mit AgBr- und AgJ-Papier, wo das Maximum der Wirkung schon nach 10 Sekunden eintrat.

Bei der Exposition in einem etwas mässig erhellten Zimmer trat das Maximum erst in 1 Minute ein.

An einem anderen, ebenfalls heiteren Tage fand ich das Maximum der photographischen Färbung bei AgBr-, wie AgJ-Papier bei 10 Sekunden; von da bis 20 Sekunden blieb sich die Färbung ziemlich gleich, dann nahm sie wieder allmäthlich ab.

Bei einem späteren Versuche wurden die Streifen in Intervallen von 1, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{5}$ Minute freigelegt. Hier trat das Maximum der Färbung im zweiten Intervall (15 Sek. Exposition) ein, dann nahm sie allmäthlich ab.

An demselben Tage wurde Nachmittags ein Versuch angestellt in Intervallen von 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{7}$ Minute. Das Maximum der photographischen Färbung trat in 40 Sekunden ein, blieb sich bis 50 ziemlich gleich, dann erfolgte allmäthliches Abnehmen. Man ersieht aus diesen Experimenten wie die Zeit, innerhalb welcher das Maximum der Färbung eintritt, mit der Lichtstärke variiert.

Die Beurtheilung dieses Maximums hat übrigens seine grossen Schwierigkeiten. Das Auge ist wohl im Stande, bei blassen Färbungen geringe Intensitätsunterschiede wahrzu-

nehmen, aber nicht mehr bei intensiven (Bunsen). Eben daher darf man die Intervalle nicht zu klein nehmen. Ich versuchte deshalb die Papiere nur kurze Zeit im Hervorrufer zu lassen, bis sie eben schwach angelaufen waren. Auch das führte nicht zum Ziele, denn anfangs färbten sie sich gewöhnlich der Lichtdauer proportional, erst später traten die eben erwähnten Unterschiede in der Färbung hervor; dann störte auch die der Belichtung proportionale chemische Färbung, die das Ag Br-Papier im Lichte angenommen hatte etwas, und möglicherweise influirt auch die Eigenschaft des Papiers, das sich ebenfalls im Hervorrufer etwas schwärzt und zwar um so intensiver, je stärker es belichtet worden ist').

Soviel geht aber aus den angestellten Versuchen als ganz sicher hervor:

- 1) die graphische Wirkung des Lichts erreicht innerhalb einer gewissen mit der Lichtstärke variirenden Zeit schnell ein Maximum und nimmt dann allmählich wieder ab. Ich will den Punkt, in dem AgBr und AgJ den höchsten Grad der Fähigkeit erlangt haben, sich zu schwärzen, das *photographische Maximum* nennen.
- 2) Iodsilber und Bromsilber gehen in ihrem Verhalten zum Licht parallel, d. h. sie nehmen unter sonst gleichen Verhältnissen in denselben Zeitintervallen in ihren photographischen Eigenschaften zu gleicher Zeit zu oder ab. Daraus darf mit grösster Wahrscheinlichkeit der Schluss gezogen werden, dass
- 3) das photographische Maximum von beiden unter sonst gleichen Umständen in derselben Zeit erreicht wird.

Dass die graphische Wirkung rasch zunimmt und die Abnahme derselben viel langsamer erfolgt, als die Zunahme, ist ein grosses Glück für die photographische Praxis, denn oft haben bei der Aufnahme sehr verschieden stark beleuchteter Objecte die hellsten Stellen des Bildes das Maximum

- 1) Im Fixirbade verlieren alle diese Streifen etwas von ihrer Intensität, am meisten die Ag Br-Papiere.

schnell erreicht, ehe die dunkelsten nur zu wirken anfingen; bliebe hier nicht wenigstens innerhalb einer kurzen Zeit die Wirkung in der Nähe des Maximums sich gleich, so wäre es fast nicht möglich, die Licht und Schattenpartien wahr wiederzugeben.

In Bezug auf das AgCl habe ich nur einige Versuche gemacht. Es wurde ein AgCl-Streifen in Intervallen von 1, 1, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Minute dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; die einzelnen Stellen färbten sich dabei der Lichtdauer proportional violett. Im Hervorrüfer nahm die Färbung anfangs ebenfalls der Lichtdauer proportional zu, bei längerer Wirkung jedoch färbte sich die $\frac{1}{4}$ Minute belichtete Stelle am intensivsten. Es wurden noch mehrere Versuche der Art mit gleichem Resultat gemacht; so dass auch für AgCl das Phänomen der Solarisation festgestellt ist. Jedoch ist es hier, weil sich AgCl im Hervorrüfer nur unbedeutend färbt und die im Sonnenlicht erlangte violette Färbung desselben sowohl, als auch die photographische Empfindlichkeit der Unterlage (des Papiers) hier wesentlich störend eintritt, nicht so schön zu bemerken, als beim AgBr und AgJ.

Es scheint jedoch, dass auch hier das Maximum der graphischen Wirkung in nahezu derselben Zeit eintritt, als beim AgJ und AgBr. Genauere Versuche mit einem empfindlicheren Hervorrüfer und unter Zubülfenahme eines guten Photometers angestellt, müssen über diesen Punkt noch präzisere Auskunft geben. Soviel haben aber schon die oben angeführten Versuche gelehrt, dass die Zeit, innerhalb welcher das photographische Maximum erreicht wird, abhängig ist von der Lichtstärke und ich halte mich zu der Vermuthung berechtigt, *dass das Product aus Lichtintensität und Zeit in Bezug auf das photographische Maximum unveränderlich ist*, sowohl in Bezug auf AgJ als auch in Bezug auf AgBr (und wahrscheinlich auch auf AgCl). Von grösstem Interesse ist das Phänomen der Solarisation für die Theorie der Photographie. Wie ich oben bereits gesagt habe, tritt die chemische Wirkung des Lichtes beim AgBr erst nach einigen Minuten für das Iodkaliumkleisterpapier

wahrnehmbar hervor. Ehe dieselbe aber nur wahrnehmbar wird, ist das photographische Maximum schon überschritten. Dies ist der positivste Beweis, daß die photochemische Wirkung von der photographischen wesentlich verschieden ist.

Eine Erklärung der Phänomene der Solarisation vermag ich nicht zu geben. Schnauff meint, daß bei längerer Wirkung des Lichts eine wirklich chemische Zersetzung des AgJ eingeleitet und dadurch die Eigenschaft desselben, Silbertheilchen anzuziehen, vernichtet würde. Ich habe jedoch nachgewiesen, daß von einer chemischen Zersetzung des AgJ nicht die Rede seyn kann. Aber auch für AgBr würde dies keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der Thatsache seyn. Sollte der oben von mir aufgestellte Satz seine Richtigkeit haben, dann kann ein Streifen AgJ- oder AgBr-Papier dazu dienen, jederzeit mittelst eines einfachen Versuchs die chemische Lichtstärke festzustellen.

Im Folgenden will ich die von mir erlangten Resultate übersichtlich zusammenstellen:

1. Das Licht erheilt dem Iodsilber, Bromsilber und Chlorsilber die Fähigkeit *in statu nascendi* sich ausscheidende Silbertheilchen anzuziehen und festzuhalten.
2. Iodsilber erlangt diese Fähigkeit unter sonst gleichen Umständen im höchsten Grade, dann folgt Bromsilber, nachher Chlorsilber. Das belichtete AgJ färbt sich im Entwickler schwarzgrau, das AgBr braungrau, das AgCl blafs bräunlich gelb.
3. Diese Wirkung des Lichts steht in keiner Beziehung zu seiner chemischen, denn
 - a) sie zeigt sich gerade bei dem Salze (AgJ), welches keine wahrnehmbare chemische Veränderung erleidet, im Maximum; bei dem Salze aber, welches am stärksten chemisch zersetzt wird. (AgCl) im Minimum.
 - b) bei dem chemisch zersetzbaren AgBr hat die graphische Wirkung des Lichts schon ein Maximum über-

schritten und vermindert sich, bevor die chemische Wirkung (für Iodpapier) wahrnehmbar ist.

Außerdem geht beim Ag Cl und Ag Br die chemische Färbung mit der photographischen nicht parallel, denn die erstere nimmt noch fortwährend zu, während die letztere längst ein Maximum überschritten hat und abnimmt.

4. In AgOONO_3 gebadetes und sorgfältig gewaschenes reines Papier hält eine Spur Silbersalz zurück, färbt sich im Lichte bräunlich und ist dann schwach photographisch empfindlich, d. h. es färbt sich schwach im Entwickler.

5. Salpetersaures Silberoxyd befördert die photographische Empfindlichkeit von Ag Cl, Ag Br und Ag J. Das Verhältnis der photographischen Empfindlichkeit der drei Salze bleibt dabei dasselbe, d. h. am empfindlichsten ist Ag J, am wenigsten empfindlich Ag Cl. (Die photochemische Empfindlichkeit, d. h. die Fähigkeit sich im Sonnenlicht zu schwärzen, ist in Berührung mit AgOONO_3 beim Ag Br am größten, s. o.)

6. Feuchtigkeit hat bei den reinen Haloidsalzen des Silbers keinen merklichen Einfluss auf die photographische Empfindlichkeit.

7. Säuren vermindern oder vernichten, sowohl bei als auch nach der Belichtung, diese Empfindlichkeit beim Ag J und Ag Br; am energischsten wirkt Salpetersäure, am schwächsten Essigsäure.

8. Iodkalium zerstört die photographische Empfindlichkeit des Ag J vollständig, sowohl bei als auch nach der Belichtung.

9. Mischungen von Bromsilber und Iodsilber sind photographisch empfindlicher als reines Iodsilber für sich allein d. h. sie schwärzen sich bei sonst völlig gleichen Umständen (gleiche Belichtungszeit, gleiche Entwickelungsart) im Entwickler intensiver als Iodsilber; ähnlich verhalten sich Mischungen von Chlor- und Iodsilber. (Ueberhaupt scheinen alle durch das Licht chemisch zersetzbaren Silbersalze, dem Ag J beigemischt, die photographische Empfindlichkeit des selben zu erhöhen.)

10. Die graphische Wirkung des Lichtes auf die Haloidsalze des Silbers nimmt bei längerer Belichtung bis zu einem gewissen Zeitpunkt rasch zu, dann wieder langsam ab. (Solarisation.)

11. Diese Zu- und Abnahme erfolgt beim AgJ- und AgBr-Papier gleichzeitig; ich schließe daraus, daß bei beiden das Maximum der photographischen Wirkung zu gleicher Zeit eintritt.

12. Die Zeit, innerhalb welcher das Licht das Maximum seiner graphischen Wirkung ausübt, ist abhängig von der Lichtstärke. Je intensiver dieselbe, je kürzer die Zeit.

Ich halte es daher für höchst wahrscheinlich, daß zur Erreichung des photographischen Maximums ein ganz bestimmtes, sich immer gleichbleibendes Product aus Lichtintensität und Zeit erforderlich ist.

Während der Auffassung dieser Arbeit ging mir im Aprilheft des photographischen Archivs dieses Jahres der Bericht über eine Arbeit von Monckhoven "Theorie des photographischen Verfahrens" zu, aus der ich ersehe, daß Monckhoven sich mit demselben Gegenstande wie ich beschäftigt hat. Es gereicht mir zur besonderen Freude, in der Arbeit eines auf photographischem Gebiete rühmlichst bekannten Forschers eine Bestätigung meiner oben angeführten Resultate wiederzufinden.

Monckhoven widerlegt die Behauptung von Davanne, daß AgJ sich bei der Belichtung in Ag und J zersetze, (eine Ansicht, die Davanne neuerdings selbst fallen gelassen hat (s. o.) und vertheidigt die Ansicht, daß AgJ im Sonnenlicht nur eine physikalische Veränderung erleide auf Grund der Solarisationserscheinungen (chemische Untersuchungen hat er in dieser Hinsicht nicht angestellt).

Ebenso schreibt er die Bilderzeugung mittelst Chlorsilber und Bromsilber oder mittelst Iodsilber in Berührung mit Silberlösung nur einer physikalischen Wirkung des Lichtes zu, ohne sich jedoch über die dabei stattfindenden

chemischen Veränderungen auszusprechen, und gibt auch an, dass jeder dieser Körper die Eigenschaften des Solari-sirens besitze. Speciellere Angaben darüber macht er aber nicht.

Ich hoffe in meinen oben beschriebenen Untersuchungen über viele von ihm unberührt gelassenen Punkte Aufklärung gegeben zu haben, obgleich ich wohl fühle, dass auch meine Versuche noch unvollständig sind und das Thema noch nicht erschöpft.

Für diesmal bin ich jedoch, um den Umfang dieser Arbeit nicht zu sehr auszudehnen, genötigt, abzubrechen und die Veröffentlichung meiner übrigen Arbeiten auf eine spätere Zeit zu verschieben.

Berlin im April 1863.

II. Ueber den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichts; von Dr. Albr. Schrauf.

(Schluss von S. 480.)

§. 10. Geht man nach der Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials an die Beantwortung der in §. 8 angegebenen Fragen, so bildet von denselben A) die Grundlage für alle übrigen Forschungen. Sie lautete in der früheren Fassung folgendermassen: »Sind die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen homolog von den Elementen der Grundstoffe gebildet, so dass aus bekannten Endgliedern die Mittelglieder gefunden werden können?« und lässt sich durch einige Erwägungen beantworten.

Setzt man nämlich den Fall, dass die Refractionsaequivalente der Glieder vollständig homolog gebildet wären, so müsste M jedes Mitgliedes (analog der chemischen Formel) von zwei in der Reihe gleichweit entfernt stehenden

Gliedern durch Summierung ableitbar seyn. Deum sind für beide Endglieder die Gesetze der Bildung von M aus M' der Grundstoffe ident mit denjenigen für die Mittelglieder, so ist nur in der Anzahl der auftretenden Aequivalente der Unterschied begründet und daher die Ableitung durch Summierung richtig.

Um nun über die Richtigkeit dieser Hypothese entscheiden zu können, führte ich mit Zugrundelegung derselben die Berechnung der Reihe $C_2 H_2 O_4$ durch. Im ersten Theile der Tafel V sind die Beobachtungen angegeben, im zweiten die M der Mittelglieder berechnet durch Bildung der halben Summe zweier gleichweit entfernten (in Column 6 angegeben) Glieder der Reihe.

Tabelle V.

	Formel	ag	M	M'	VI	M_r	M_r'
1	$C_2 H_2 O_4$	46	0,000904	0,041581			
2	$C_4 H_4 O_4$	60	1066	063960	1+3	0,063527	0,001059
3	$C_6 H_6 O_4$	74	1155	085470	2+4	087376	1180
4	$C_8 H_8 O_4$	88	1259	110792	2+6	109990	1250
5	$C_{10} H_{10} O_4$	102	1309	133518	2+8	134319	1317
9	$C_{12} H_{12} O_4$	116	1345	156020	2+10	158309	1364
7	$C_{14} H_{14} O_4$	130	1387	180310	4+10	182468	1399
8	$C_{16} H_{16} O_4$	144	—	—	5+11	204678	1421
9	$C_{18} H_{18} O_4$	158	1467	231786	4+14	230044	1453
10	$C_{20} H_{20} O_4$	172	—	—	6+14	252658	1467
11	$C_{22} H_{22} O_4$	186	1483	275838	8+14	276987	1488
12	$C_{24} H_{24} O_4$	200	—	—	10+14	300977	1505
13	$C_{26} H_{26} O_4$	214	—	—	12+14	325136	1519
14	$C_{28} H_{28} O_4$	228	1532	349296			

Die Resultate der Rechnung stimmen mit den Beobachtungen in Tafel V so vollständig, dass die der Berechnung zu Grunde gelegte Annahme einer gleichen Bildungsweise aller Glieder richtig seyn muss. Hierdurch ist die Frage A) erledigt und wir können, sie verallgemeinernd, den Satz aufstellen:

21.) "Die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen besitzen eine homologe Bildungsweise."

§. 11. Auf die Ergebnisse des vorigen Paragraphs gestützt, kann man sagen: alle Glieder einer Reihe sind be-

kannt, wenn Beobachtungen für das möglichst niedrige und möglichst höchste derselben vorliegen, da ersteres aus diesen durch Interpolation allmählich ableitbar wären. Hierdurch wird man angewiesen, die Gränzglieder der Reihen als die eigentlichen Factoren zu betrachten, und sie könnten somit als secundäre Radicale der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Welche aber die wahren Gränzglieder der obigen Reihen sind, ergibt sich durch Substitution von $n = 1$ und $n = \infty$ aus der Formel

$$\text{C}_{2n+2} \cdot \text{H}_{2n} \cdot \text{O}_p$$

nämlich wali ni $n = 1$ $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{O}_p$ und $n = \infty$ $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{O}_p$.
Vernachlässigt man nun noch in den Limiten, dass für die ganze Reihe constante O, und betrachtet nur die wirklich variablen Kohlenwasserstoffe, so sind für die Reihen des §. 9 die Limiten für $n = 1$: $\text{C}_2 \cdot \text{H}_4$, $\text{C}_3 \cdot \text{H}_2$, $\text{C}_4 \cdot \text{H}_2$, $\text{C}_5 \cdot \text{H}_4$, $\text{C}_6 \cdot \text{H}_2$, $\text{C}_7 \cdot \text{H}_2$, $\text{C}_{10} \cdot \text{H}_2$ hingegen $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2$ für $n = \infty$ ¹⁾.

Um nun diese gefundenen Limiten darzustellen, könnte man sie in folgender Weise schreiben

$$(n=1) \quad \left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \cdot \text{H}_2 \\ \text{C}_3 \cdot \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_p$$

Bedenkt man jetzt die Ableitung der Glieder jeder solchen Reihe aus den Limiten durch arithmetische Summierung, so erkennt man, dass, da $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2$ die Limite für $n = \infty$ ist, die Glieder mit jedem wachsendem n um $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2$ zunehmen müssen. Die Formel

$$n \left(\begin{array}{c} \text{C}_{2n+2} \cdot \text{H}_{2n} \\ \text{C}_2 \cdot \text{H}_2 \end{array} \right) \left\{ \text{O}_p \right\} \quad (F)$$

gibt daher nicht bloß die Limiten, sondern auch die vollständige Ableitung aller Glieder mit aufsteigenden n an. Die ursprüngliche Formel trennt sich daher in das primäre Radical $\text{C}_{2n+2} \cdot \text{H}_{2n}$, welches der Reihe ihren unterscheidenden Charakter verleiht, das Increment $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2$ und den constanten Factor O_p .

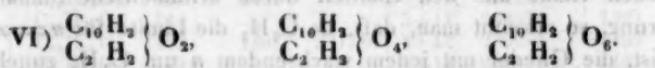
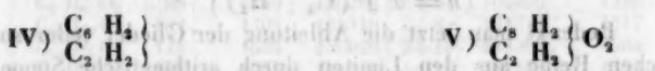
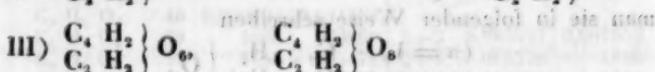
Diese Sätze der Bildungsweise haben für die indirekte Ableitung von M aus secundären Radicalen ihre Geltung und geben zugleich letztere zu erkennen; denn wenn sich

1) Für $\text{C}_2 \cdot \text{H}_4$ kann in Folge des Satzes 4) $\text{C}_2 \cdot \text{H}_2$ gesetzt werden.

dieselben vollständig bewahren, wird es nicht nöthig seyn bei der Berechnung von \mathfrak{M} für jedes einzelne Glied auf die Grundstoffe récuriren zu müssen, sondern nur bei der der Limiten.

Bewahrheiten sich schliesslich dieselben für das Refractionsvermögen, so müssen sie, wegen der Concordanz der für \mathfrak{M} und \mathfrak{N} geltenden Gesetze, auch für das Dispersionsvermögen anwendbar und richtig seyn.

§. 12. Der im vorigen Paragraph durchgeföhrte Gedankengang, lässt sich aber dadurch prüfen, indem man bekannte Glieder solcher homologen Reihen in ihre Limitenfaktoren zerlegt, und die \mathfrak{M} derselben mit denen der direct aus den Grundstoffen berechneten vergleicht. Wendet man dies Verfahren auf die Stoffe der Tafel IV an, so haben wir in derselben die Formeln vertreten:



Es ist somit zuerst das Increment $\text{C}_2 \text{H}_2$ aus I abzuleiten und dessen Identität mit dem direct aus den Grundstoffen gerechneten darzulegen; hierauf können durch dessen allmähliche Subtraction aus den Gliedern der Reihen II bis XI auch die ursprünglichen Radicale II bis XI abgeleitet werden. Nach dieser Methode ist nun die nachfolgende Tafel VI construit. Die Column \mathfrak{M} giebt die ursprünglich beobachtete Zahl an, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerke, dass um keinen Zweifel Raum zu geben, nur Messungen, welche die Dispersion vollständig berücksichtigten in Betracht gezogen wurden; $\text{C}_2 \text{H}_2$ zeigt an, welches Multiplum des Increments in dem betreffenden Reihengliede enthalten und daher von \mathfrak{M} abzuziehen ist. Subtrahirt man

ferner das Refractionsaequivalent des constanten Factors O_4 von letzterer Zahl, so gelangt man zu der in $\mathfrak{M} R$ angegebenen Zahl, welche das eigentliche Resultat der Rechnung und zugleich das Refractionsaequivalent des primären Radicals ist. Die Zahlen in $\mathfrak{M} R$ müssen sowohl unter sich von Glied zu Glied übereinstimmen, als auch mit denen in Column \mathfrak{M} angegebenen und aus den Grundstoffen direct berechneten Aequivalenten der Radicale. Mit dieser letzterwähnten Uebereinstimmung würde die in §. 11 gemachte Hypothese ihren Beweis finden.

Tabelle VI.

Formel	\mathfrak{M}	$-C_2H_2$	$-O$	$\mathfrak{M} R$
$C_2 H_2 O_4$	0,041584	—	O_4	1 (0,025936)
$C_4 H_4 O_4$	0,063960	—	O_4	2 (0,024156)
$C_6 H_6 O_4$	0,085470	—	O_4	3 (0,023411)
$C_8 H_8 O_4$	0,110792	—	O_4	4 (0,023786)
$C_{10} H_{10} O_4$	0,133518	—	O_4	5 (0,023574)
$(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	0,023856			0,024172
$C_2 H_4 O_3$	0,039136	—	O_3	0,031312
$C_4 H_6 O_3$	0,062054	$(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_2	0,030377
$C_6 H_{10} O_3$	0,108854	$3(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_2	0,029483
$C_{10} H_{14} O_3$	0,133325	$4(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_2	0,030104
$(C_2 H_4)^{\frac{1}{2}}$	0,030336			0,030319
$C_8 H_6 O_6$	0,109548	$2(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_6	0,038072
$C_{24} H_{32} O_6$	0,309350	$10(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_6	0,039574
$C_2 C_2 H_2$	0,051540	—	—	
$(C_2 C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	0,041232			0,038874
$C_{20} H_{16}$	0,225352	$7(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	—	0,058416
$\left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ C_2 \end{array} \right\}$	0,073260	—	—	
$\left(\begin{array}{l} C_2 \\ C_2 \end{array} \right)^{\frac{1}{2}}$	0,058618			0,058416
$C_{12} H_6 O_3$	0,144290	$2(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_2	0,088770
$C_{13} H_6$	0,131976	$2(C_2 H_2)^{\frac{1}{2}}$	—	0,084280
$\left\{ \begin{array}{l} (C)^{\frac{1}{2}} \\ C_2 H_2 \end{array} \right\}$	0,105840	—	—	
$\left\{ \begin{array}{l} C_2 H_2 \\ C_2 H_2 \end{array} \right\}$				
$\left(\begin{array}{l} (C)^{\frac{1}{2}} \\ C_2 C_2 \end{array} \right)^{\frac{1}{2}}$	0,084672			0,086525
$C_2 H_2$				

Formel	\mathfrak{M}	$-C_2H_2$	$-O$	$\mathfrak{M}R$
$C_7H_6O_4$	0,168238	$2(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	O_4	0,104894
$\{(C_2)^2(C_2)^2\}$				
$C_2 C_2$	0,138420			
$C_2 H_2$				
$(C_2 C_2)^{\frac{1}{2}}$	0,110736			0,104894
$(C_2 C_2)^{\frac{1}{2}}$				
$C_2 H_2$				

Vergleicht man nun die in Tafel VI zusammengestellten Zahlenreihen, so folgt aus der Uebereinstimmung der Werthe für \mathfrak{M} der Radicale in $\mathfrak{M}R$ mit den aus den Grundstoffen direct gerechneten in \mathfrak{M} , dass die Grundsätze der Ableitung, welche dieser Tafel zu Grunde liegen, fehlerfrei sind. Es ist also die Richtigkeit der im vorigen Paragraphen angegebenen Abhängigkeit von den Limiten und zugleich der Bildung der homologen Reihen bewiesen, und schliesslich auch die §. 8 gestellten Fragen B. C. beantwortet.

Die Uebereinstimmung der Zahlen von den Columnen \mathfrak{M} und $\mathfrak{M}R$ ist aber und namentlich so weit die Condensations $m = \frac{4}{3}$ betrifft, noch von anderweitiger Wichtigkeit. Sie zeigt nämlich a) die Wahrheit des Gesetzes 11) da die Radicale mit der ihrem im freien homologen Zustande zukommenden Refractionscondensation in die Verbindungen eingetreten sind und b) die Wahrheit unserer Berechtigung, die untersuchten Reihen, deren primäre Radicale selbst eine homologe Reihe bilden, als ähnlich gebaut betrachten und daher den Satz 21) allgemein aufstellen zu können.

Wichtig und auffallend dürfte ferner die Berechnung des Refractionsaequivalent der höheren Kohlenwasserstoffe seyn. Die höheren Kohlenwasserstoffe bilden sich nämlich aus den nächst niederen Gliedern der Reihe durch allmähliche Aufnahme von C_2 oder den höheren Modificationen $(C_2)^x$ bis zum vollständigen Betrage der Substitution von C_2C_2 oder $(C_2C_2)^y$ für C_2H_2 . Dass diese hier angegebene Bildungsweise der Kohlenwasserstoffe richtig, zeigt auch die Tafel VII, in welcher, nach denselben Grundsätzen,

welche bei Tafel VI für die Refraction benutzt werden, die Berechnung des Dispersionsaequivalents der Radicale durchgeführt ist.

Tabelle VII.

Formel	$\Re \lambda^2 \cdot 10^7$	$- C_2 H_2$	$O = 0,20$	$\Re \lambda^2 \cdot 10^7 R$
$C_2 H_2 O_4$	3,88	—	O_4	1 (3,08)
$C_4 H_4 O_4$	6,88	—	O_4	2 (3,04)
$C_6 H_6 O_4$	9,66	—	O_4	3 (2,95)
$C_8 H_8 O_4$	12,80	—	O_4	4 (3,00)
$C_{10} H_{10} O_4$	16,34	—	O_4	5 (3,11)
$C_{12} H_{12} O_4$	18,32	—	O_4	6 (2,92)
$C_{14} H_{14} O_4$	22,50	—	O_4	7 (3,10)
$(C_2 H_2)_2$	3,10	—	—	3,03
$C_2 H_4 O_2$	5,72	—	O_2	5,32
$C_4 H_6 O_2$	8,64	$(C_2 H_2)_2$	O_2	5,14
$C_6 H_{10} O_2$	17,90	$3(C_2 H_2)_2$	O_2	8,20?
$C_{10} H_{12} O_2$	19,37	$4(C_2 H_2)_2$	O_2	6,57?
$(C_2 H_4)_2$	5,20	—	—	5,23
$C_8 H_6 O_2$	11,25	$2(C_2 H_2)_2$	O_2	3,85
$(C_2 + C_2 H_2)_2$	1,00 { 4,10	—	—	3,85
$(C_2 H_2)_2$	3,10 {	—	—	—
$C_{10} H_{16}$	34,34	$7(C_2 H_2)_2$	—	12,64
$(C_2 C_2)_2$	9,60 { 12,70	—	—	12,64
$(C_2 H_2)_2$	3,10 {	—	—	—
$C_{12} H_6 O_2$	34,91	$2(C_2 H_2)_2$	O_2	28,31
$C_{12} H_6$	34,60	$2(C_2 H_2)_2$	—	28,40
$(C_2)_2$	16,20	—	—	—
$(C_2 C_2)$	9,60 { 28,90	—	—	28,36
$(C_2 H_2)$	3,10 {	—	—	—
$C_{14} H_6 O_4$	53,54	$2(C_2 H_2)_2$	O_4	46,54
$(C_2 C_2)_2$	32,40	—	—	—
$(C_2 C_2)$	9,60 { 45,10	—	—	46,54
$(C_2 H_2)$	3,10 {	—	—	—

Die Zahlen der vorhergehenden Tafel sind vollständig nach der für Tafel VI angewendeten Methode berechnet, nur mußte, da die Dispersionsaequivalente der Grundstoffe C, H, O, unbekannt sind, noch hiefür eine indirekte Berechnung angewendet werden. Aus der Differenz der Zahlen der Reihe $C_n H_m O_p$ ergibt sich nämlich (die Zahlen

sind wohl nur erste Annäherungen) dass $\mathfrak{N}(O) = 0,20$; ferner da $\mathfrak{N}(C_2H_2) \frac{1}{2} = 3,10$ und $\mathfrak{N}(C_2H_4) \frac{1}{2} = 5,20$, dass in den Verbindungen $(C_2H_2) \frac{1}{2} : N(C) \frac{1}{2} = 1,00$, $\mathfrak{N}(H) \frac{1}{2} = 2,10$ sey. Mit Zugrundelegung dieser Zahlen ergiebt sich dann ferner dass in der Verbindung $(C_2C_2) \frac{1}{2} : \mathfrak{N}(C) \frac{1}{2} = 4,80$; und in $[(C_2C_2) \frac{1}{2}] \frac{1}{2} : \mathfrak{N}[(C) \frac{1}{2}] \frac{1}{2} = 8,10$ gelten müsse.

Stellt man diese Zahlen zusammen, so erhalten wir für die homolog ternären Reihen die nötigen Aequivalente

	$\mathfrak{N}(O) = 0,20$
in $(C_2H_2) \frac{1}{2}$	$\mathfrak{N}(H_2) = 2,10$
"	$\mathfrak{N}(C_2) = 1,00$
in $(C_2C_2) \frac{1}{2}$	$\mathfrak{N}(C_2) = 9,60$
in $[(C_2C_2) \frac{1}{2}] \frac{1}{2}$	$\mathfrak{N}(C_2) = 16,20$

Zahlen welche überhaupt die ersten sind, welche für die Dispersion von Grundstoffen aufgestellt werden.

Betrachtet man nun die Uebereinstimmung in den Zahlen von Tafel VII, wobei jedoch nicht bloß auf die der Columnen \mathfrak{N} und $\mathfrak{N}R$, sondern auch auf jene der gleichen Bildungsweise von \mathfrak{N} und \mathfrak{M} Rücksicht zu nehmen ist, so ergiebt sich:

a) Die Nothwendigkeit der Bildung des Dispersionsaequivalents, um zur Erkenntniß eines Causalnexus gelangen zu können.

b) Die Bildung des Dispersionsaequivalents einer Verbindung durch Summirung der \mathfrak{N} der Bestandtheile mit Berücksichtigung der Condensation (Satz 9)

c) Die Condensation der Dispersion ist nicht bloß abhängig von der Refractionscondensation, sondern auch von Änderungen in den verbundenen, also sich störenden, Grundstoffen; da $\mathfrak{N}(C)$ für die Verbindungen C_2H_2 und C_2C_2 andere Werthe besitzt (Satz 18).

d) Die Dispersionsaequivalente der Glieder homologer Reihen sind homolog aus den \mathfrak{N} der Grundstoffe gebildet; zugleich aber auch von secundären Bestandtheilen derselben ableitbar (Satz 21 und F).

Die Tafel VII liefert also außer der Bestätigung der Bildung der Kohlenwasserstoffe, und den \mathfrak{N} der Grund-

stoffe, eine Bestätigung aller sowohl im I. als II. Theile bisher angegebenen Theorien über die Dispersion; und in dieser Beziehung ist sie als eine nothwendige Ergänzung nötig, da ein anderer directer Beweis dafür wegen Mangel an den nöthigen Beobachtungen bisher nicht zu geben ist.

§. 13. Nachdem im vorigen Paragraphen die Bildungsweise der homologen Reihen erörtert und bewiesen wurde, erübrigts es nur noch die hierdurch gewonnenen allgemeinen Grundsätze zusammenzufassen.

Es sind dies:

21) »Die Refractions- und Dispersionsaequivalente der Glieder einer homologen Reihe besitzen eine homologe Bildungsweise.«

22) » M und N der Mittelglieder sind von den Endgliedern abhängig und daher auch von den Limiten, welchen sich die Reihe für ab- oder zunehmende Stellenzahl nähert.«

23) »Das Refractions- oder Dispersionsaequivalent jedes Gliedes ist ableitbar aus M und N von dem primären Radical (Limite der Variablen der Reihe für $n = 1$), dem Multiplum des Increments (Limite für $n = \infty$) und dem constanten Factor.«

24) »Die Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe, deren höhere Glieder aus den niederen abgeleitet werden durch allmähliche Aufnahme von Kohlenstoff mit, proportional der Menge desselben, steigenden Condensationen m und n , und zwar beginnend mit der Aufnahme von 2 Aequivalenten und endigend mit der Substitution von 4 Aequivalenten d. i. mit der Substitution einer binären Kohlenstoffgruppe (C_2C_2) für eine Kohlenwasserstoffgruppe C_2H_2 nach dem Schema



Ausser diesen bloß auf die Bildungsweise der homologen Reihen bezughabenden Sätzen, lassen sich auch einige allgemein ableiten, wie dies schon auf voriger Seite unter

a) b) c) d) geschah, welche aber mit schon früheren namentlich 9) und 18) zusammenfallen. Es erübrigts daher nur noch:

26) »Die in einer Verbindung auftretenden Aequivalente eines Grundstoffes können innerhalb der Verbindung als Summe von verschiedenen Molecularzuständen desselben vorhanden seyn, wobei dann die homlogen Aggregatzustände Partialradicale bilden.“ —

Hiemit ist nun die theoretische Betrachtung der den Vorwurf dieses Abschnittes bildenden Frage erschöpft und es erfülligt nur noch dieselbe praktisch zu verwerten.

Alle bisher gewonnenen Sätze sind übrigens vollständig bewiesen und durch sie erlangen wir einige Kenntniss der vielfach verwickelten optischen Molecularconstitution, welche uns bei der allgemeinen Berechnung der höher organisierten Verbindungen einige Anhaltspunkte gewähren wird. In dieser Beziehung ist auch dieser II. Theil ein integrierender nothwendiger Bestandtheil vorliegender Abhandlung, da diese den Zweck hat die Lehrsätze vorzubereiten und zu beweisen, auf welche basirt eine umfassende Untersuchung, betreffend alle beobachteten Verbindungen, durchgeführt werden kann.

§. 14. Die gewonnene Erkenntnis des Causalnexus hat, unabhängig von aller theoretischen Würdigung, die wichtige praktische Bedeutung, die Vorausberechnung optischer Constanten chemischer Verbindungen zu ermöglichen, ein vielfach versuchtes, bisher noch nicht gelöstes Problem.

Ich habe daher in nachfolgenden Tabellen die Berechnung des Refractions- und Dispersionsaequivalents der homologen ternären Reihen gegeben; die für M und N gelgenden Zahlen sind nach den im vorigen Paragraphen angeführten Lehrsätzen abgeleitet, entstehen also durch Summation des primären Radicals der Reihe und des constanten Factors O_0 (Columnne I), mehr dem Multiplum des Increments C_2H_2 (Columnne C_2H_2). Die der Rechnung zu Grunde gelegten Zahlen sind aus den früheren Tafeln und zwar M aus II und VI, N aus VII genommen.

Tabelle VIII.

Formel	αg	I	$(C_2H_2)_2$	IR	M
$C_8H_8O_4$	46		0	0,039496	0,000858
$C_8H_8O_4$	60		1	0,063344	0,001056
$C_8H_8O_4$	74		2	0,097192	0,001179
$C_8H_8O_4$	88		3	0,111040	0,001261
$C_{10}H_{10}O_4$	102		4	0,134888	0,001322
$C_{12}H_{12}O_4$	116		5	0,158736	0,001368
$C_{14}H_{14}O_4$	130		6	0,182584	0,001405
$C_{16}H_{16}O_4$	144		7	0,206432	0,001434
$C_{18}H_{18}O_4$	158		8	0,230280	0,001456
$C_{20}H_{20}O_4$	172		9	0,254128	0,001477
$C_{22}H_{22}O_4$	186		10	0,277976	0,001499
$C_{24}H_{24}O_4$	200		11	0,301824	0,001509
$C_{26}H_{26}O_4$	214		12	0,325672	0,001521
$C_{28}H_{28}O_4$	228		13	0,349520	0,001533
$C_{30}H_{30}O_4$	242		14	0,373368	0,001543
$C_8H_8O_2$	32		0	0,038160	0,001192
$C_8H_8O_2$	46		1	0,062008	0,001348
$C_8H_8O_2$	60		2	0,085853	0,001431
$C_8H_{10}O_2$	74		3	0,109704	0,001482
$C_{10}H_{12}O_2$	88		4	0,133552	0,001518
$C_{12}H_{14}O_2$	102		5	0,157400	0,001543
$C_{14}H_{16}O_2$	116		6	0,181248	0,001562
$C_{16}H_{18}O_2$	130		7	0,205096	0,001583
$C_{18}H_{20}O_2$	144		8	0,228944	0,001590
$C_{20}H_{22}O_2$	158		9	0,252792	0,001600
$C_{22}H_{24}O_2$	172		10	0,276640	0,001608
$C_{24}H_{26}O_2$	186		11	0,300488	0,001615
$C_{26}H_{28}O_2$	200		12	0,324336	0,001622
$C_{28}H_{30}O_2$	214		13	0,348184	0,001627
$C_4H_2O_4$	42		0	0,049056	0,001120
$C_8H_8O_2$	70		2	0,096752	0,001382
$C_{12}H_{10}O_2$	98		4	0,144448	0,001474
$C_{16}H_{14}O_2$	126		6	0,192144	0,001525
$C_4H_2O_4$	58		0	0,056880	0,000980
$C_8H_8O_2$	86		2	0,104576	0,001216
$C_{12}H_{10}O_2$	114		4	0,152272	0,001334
$C_{16}H_{14}O_2$	142		6	0,199968	0,001408
$(C_4H_2)_2 + O_2$					
$(C_4H_2)_2 + O_2$	74		0	0,064704	0,000874
$(C_4H_2)_2 + O_2$	102		2	0,112400	0,001102
$(C_4H_2)_2 + O_2$	130		4	0,160096	0,001231
$(C_4H_2)_2 + O_2$	158		6	0,207792	0,001315
$(C_4H_2)_2 + O_2$	186		8	0,255488	0,001374

Formel	ag	I	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	\mathfrak{M}	M
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	90		0	0,072528	0,000806
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	118		2	0,120224	0,001019
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	132		3	0,143972	0,001090
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	146		4	0,167920	0,001150
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	174		6	0,215616	0,001239
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$	202		8	0,263312	0,001307
$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$	230		10	0,311008	0,001352
C_6H_8	38		0	0,058618	0,001542
C_8H_8	52		1	0,082466	0,001586
C_{12}H_8	80		3	0,130162	0,001627
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$	108		5	0,177858	0,001645
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$	136		7	0,225554	0,001659
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}$	164		9	0,273250	0,001666
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	54		0	0,066442	0,001230
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	82		2	0,114158	0,001392
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$	110		4	0,161834	0,001471
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$	138		6	0,209530	0,001518
$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$	152		7	0,233378	0,001535
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$	222		12	0,352618	0,001588
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	70		0	0,074266	0,001061
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	98		2	0,121962	0,001244
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$	112		3	0,145810	0,001302
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$	140		5	0,193506	0,001382
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$	196		9	0,288898	0,001474
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	86		0	0,082090	0,000904
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$	114		2	0,129786	0,001138
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$	156		5	0,201330	0,001290
$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6$	212		9	0,296722	0,001399
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$	102		0	0,089914	0,000881
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8$	130		2	0,137610	0,001051
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8$	172		5	0,209154	0,001216
$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$	228		9	0,304546	0,001336
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9$	66		0	0,092496	0,001401
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9$	80		1	0,116344	0,001454
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$	94		2	0,140192	0,001491
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$	108		3	0,164040	0,001519
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_9$	122		4	0,187888	0,001540
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_9$	150		6	0,235584	0,001570
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{O}_9$					

Förmel	αg	I	$(C_2H_2)\%$	R	M
$C_8H_2O_4$	82		0	0,100320	0,001223
$C_{10}H_4O_4$	96		1	0,124168	0,001293
$C_{12}H_6O_4$	110		2	0,148016	0,001345
$C_{14}H_8O_4$	138		4	0,195712	0,001411
$C_{20}H_{14}O_4$	166		6	0,243408	0,001486
$C_8H_2O_4$	98		0	0,108144	0,001163
$C_{12}H_6O_4$	126		2	0,155840	0,001237
$C_{14}H_8O_4$	154		4	0,203536	0,001321
$C_{20}H_{14}O_4$	182		6	0,251232	0,001380
$C_8H_2O_4$	114		0	0,115968	0,001017
$C_{12}H_6O_4$	142		2	0,163664	0,001152
$C_{14}H_8O_4$	170		4	0,211360	0,001243
$C_{20}H_{14}O_4$	198		6	0,259056	0,001308
$C_{24}H_{16}O_4$	226		8	0,306752	0,001357
$C_{28}H_{22}O_4$	254		10	0,354448	0,001395
$C_{10}H_2O_2$	78		0	0,118560	0,001520
$C_{14}H_4O_2$	106		2	0,166256	0,001568
$C_{16}H_8O_2$	134		4	0,213952	0,001607
$C_{20}H_{12}O_2$	148		5	0,237800	0,001607
$C_{22}H_{14}O_2$	162		6	0,261648	0,001615
$C_{10}H_2O_4$	94		0	0,126384	0,001344
$C_{14}H_4O_4$	122		2	0,174080	0,001427
$C_{16}H_8O_4$	136		3	0,197928	0,001455
$C_{18}H_{10}O_4$	150		4	0,221776	0,001478
$C_{20}H_{12}O_4$	164		5	0,245624	0,001498
$C_{22}H_{14}O_4$	178		6	0,269472	0,001514
$C_{24}H_{16}O_4$	192		7	0,293320	0,001527
$C_{10}H_2O_4$	110		0	0,134208	0,001220
$C_{12}H_4O_4$	124		1	0,158056	0,001274
$C_{16}H_8O_4$	152		3	0,205752	0,001353
$C_{20}H_{12}O_4$	180		5	0,253448	0,001408
$C_{24}H_{16}O_4$	208		7	0,301144	0,001448

Formel	αg	I	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	R	M
		$[(C_4)C_6H_5] + O_2$			
$C_{10}H_{12}O_2$	126		0	0,142032	0,001127
$C_{10}H_{12}O_2$	182		4	0,237424	0,001304
$C_{14}H_{16}O_2$	224		7	0,308968	0,001378
$C_{16}H_{20}O_2$	252		18	0,356664	0,001415

Während nun in vorstehender Tafel die Refractionskonstanten zahlreicher Verbindungen gegeben sind, folgen in der nächsten hingegen die auf die Dispersion Bezug habenden. Für letztere wurden nicht alle Glieder der Reihen berechnet, sondern nur die Gränzglieder aus Tafel VIII, da die Elemente der Rechnung noch nicht absolut sicher, sondern nur erst Annäherungen sind. Will man daher mittelst Tabelle IX die Dispersion eines Gliedes erfahren, so muß dasselbe durch Interpolation, analog wie bei Tafel VIII ableiten, ein Verfahren, was bei der Kenntnis von $R(C_2H_2)$ und $N(O)$ leicht ist. Ein weiterer Grund, warum ich im Gegensatz zur Dispersion die Refraction vieler Reihenglieder angebe, ist, weil durch letztere die Zahl A bestimmt wird, welche den beobachteten Brechungsexponenten so nahe liegt, daß schon hierdurch auch ohne Rücksicht auf die Dispersion, die erste Näherung des Brechungsexponenten gegeben ist.

Tabelle IX.

Formel	αg	I	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	O	$R \lambda^2 \cdot 10^7$	$N \lambda^2 \cdot 10^7$
$C_3H_2O_2$	46	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	0	4	3,90	0,085
$C_{30}H_{30}O_4$	242	"	14	4	47,30	0,195
$C_3H_4O_2$	32	$(C_2H_4)^{\frac{1}{2}}$	0	2	5,60	0,175
$C_{18}H_{20}O_2$	214	"	13	2	40,70	0,190
$C_4H_2O_2$	42	$(C_4H_2)^{\frac{1}{2}}$	0	2	4,50	0,107
$C_{14}H_{22}O_6$	230	"	10	8	36,70	0,157
$C_6H_2O_2$	54	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	0	2	13,10	0,242
$C_{14}H_{20}O_6$	228	"	9	8	42,20	0,185
$C_8H_2O_2$	66	$[(C_2)^{\frac{1}{2}}C_6H_5]^{\frac{1}{2}}$	0	2	29,30	0,444
$C_{14}H_{16}O_6$	226	"	8	8	55,30	0,244
$C_{10}H_2O_2$	78	$[(C_4)^{\frac{1}{2}}C_6H_5]^{\frac{1}{2}}$	0	2	45,50	0,583
$C_{16}H_{20}O_6$	224	"	7	8	68,40	0,305

Die Zahlen der Tafel VIII und IX begründen nicht bloß, durch ihre Vergleichung mit Tafel IV, zum wiederholten Male die Richtigkeit der in dieser Abhandlung aufgestellten Theorie, sondern sind überhaupt die ersten optischen Constanten, welche für chemische Verbindungen im voraus berechnet wurden. Aus denselben ergiebt sich ferner mit Leichtigkeit der Brechungsexponent für jede beliebige Verbindung bei genau bestimmtem Dichtigkeitszustand derselben durch Anwendung der bekannten Formel:

$$\sqrt{773,48 d M + 1} = A,$$

$$773,48^2 d^2 N = \frac{B}{\lambda^2 \varrho},$$

$$\lambda^2 \varrho = 3 \lambda^2 v.$$

Als Beispiel möge biefür die nachfolgende Berechnung Platz finden.

Kreosot; $C_{12}H_8O_2$; $\alpha g = 94$; $d = 1,065$;

$M = 0,140192$; $M = 0,001491$

$N(C_8H_8O_2 + C_4H_4) = 35,50$ $N\lambda^2 \varrho 10^7 = 0,377$

$A = 1,4928$ $B\lambda^{-2} \varrho = 0,0256$

$B\lambda^{-2} v = 0,0769$

Rechnung: $\mu_{\text{roth}} = 1,5184$ $\mu_{\text{viel.}} = 1,5696$

Beobacht.: $= 1,5321$ $= 1,5823$.

Die erlangte Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist mehr als genügend, wenn man die für Beobachtungen flüchtiger Stoffe so sehr in Betracht zu ziehenden Abweichungen in Dichte und Reinheit des Materials berücksichtigt. Hiedurch wäre also zum ersten Male das Problem gelöst, aus den Constanten der Grundstoffe, die Brechungsexponenten einer beliebigen Verbindung zu berechnen.

§. 15. Den Schluss dieser Untersuchung könnte der Versuch bilden aus den Zahlen von (VIII) und (IX) die wirklichen Brechungsexponenten abzuleiten. Da jedoch die für die Dispersion geltenden Data nicht dieselbe Sicherheit wie M besitzen, so zog ich es vor nur A , d. h. den Refractionscoefficienten, zu berechnen, welcher ohnehin mit μ_0 nahe zusammenfällt. Ich benutze hiezu Dichtigkeitsanga-

ben, welche sich auf $t = 15^\circ$ ungefähr beziehen, um hierdurch die Rechnungsergebnisse möglichst mit den gewöhnlich bei mittlerer Temperatur vorgenommenen optischen Messungen conform zu machen; denn es ist wohl kaum nötig zu bemerken, dass die bei flüchtigen Körpern so leicht vorkommenden Dichtigkeitsvariationen von bedeutendem Einflusse auf die Ergebnisse der Beobachtung sind.

Es folgen also in nachfolgender Tabelle die im voraus berechneten Refractionscoefficienten einiger chemischer Verbindungen aus den oben betrachteten homologen Reihen.

Tabelle X.

Formel		D	M	A
C ₂ H ₄ O ₄	Ameisensäure	1,223	0,000858	1,346
C ₄ H ₄ O ₄	Essigsäure	1,063	0,001056	1,368
C ₆ H ₄ O ₄	Ameisensaures Methyl	0,998	0,001056	1,347
C ₈ H ₄ O ₄	Essigsäures Methyl	0,919	0,001179	1,356
C ₁₀ H ₄ O ₄	Ameisensaures Aethyl	0,925	0,001179	1,358
C ₁₂ H ₄ O ₄	Propionsäure	1,010	0,001179	1,383
C ₁₄ H ₄ O ₄	Essigsäures Aethyl	0,892	0,001261	1,368
C ₁₆ H ₄ O ₄	Buttersäure	0,963	0,001261	1,392
C ₁₈ H ₄ O ₄	Valeriansäure	0,935	0,001322	1,399
C ₂₀ H ₄ O ₄	Propionsäures Aethyl	0,923	0,001322	1,393
C ₂₂ H ₄ O ₄	Buttersaures Methyl	0,904	0,001322	1,388
C ₁₂ H ₁₂ O ₄	Ameisensaures Amyl	0,884	0,001368	1,391
C ₁₄ H ₁₂ O ₄	Essigsäures Butyl	0,884	0,001368	1,391
C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Buttersaures Aethyl	0,901	0,001368	1,397
C ₁₈ H ₁₂ O ₄	Capronsäure	0,922	0,001368	1,404
C ₂₀ H ₁₂ O ₄	Oeanthylsäure	0,915	0,001405	1,412
C ₂₂ H ₁₂ O ₄	Essigsäures Amyl	0,863	0,001405	1,392
C ₂₄ H ₁₂ O ₄	Caprylsäure	0,990	0,001434	1,448
C ₂₆ H ₁₂ O ₄	Valeriansäures Amyl	0,879	0,001477	1,416
C ₂₈ H ₁₂ O ₄	Laurinsäures Aethyl	0,860	0,001533	1,421
C ₃₀ H ₁₂ O ₁₂	Milchsäure	1,215	0,001055	1,413
C ₂ H ₆ O ₂	Methylalkohol	0,814	0,001192	1,324
C ₄ H ₆ O ₂	Aethylalkohol	0,799	0,001348	1,354
C ₆ H ₁₀ O ₂	Aethyläther	0,713	0,001482	1,347
C ₈ H ₁₀ O ₂	Butylalkohol	0,803	0,001482	1,386
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Amylealkohol	0,814	0,001518	1,398
C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Butylaethoxyd	0,750	0,001543	1,377
C ₁₄ H ₁₄ O ₂	Diethylglycol	0,799	0,001543	1,397
C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Caprylalkohol	0,823	0,001583	1,416
C ₁₈ H ₂₂ O ₂	Amyleäther	0,799	0,001600	1,410

Formel		D	M	A
C ₂ H ₄ O ₂	Aldehyd	0,790	0,001261	1,330
C ₃ H ₆ O ₂	Aceton	0,792	0,001368	1,354
C ₄ H ₈ O ₂	Propionylhydrür	0,790	0,001368	1,353
C ₅ H ₁₀ O ₂	Butyral	0,800	0,001434	1,373
C ₆ H ₁₂ O ₂	Methylbutyral	0,827	0,001477	1,395
C ₇ H ₁₄ O ₂	Valeral	0,800	0,001477	1,384
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Butyralactyl	0,833	0,001509	1,404
C ₂ H ₄ O ₆	Essigsäure Anhydrid	1,073	0,001102	1,383
C ₁₂ H ₁₄ O ₆	Buttersäure Anhydrid	0,978	0,001315	1,412
C ₂₀ H ₁₈ O ₆	Valeriansäure Anhydrid	0,934	0,001374	1,411
C ₁₀ H ₈ O ₆	Oxals. Aethylmethyl	1,127	0,001090	1,396
C ₁₂ H ₁₀ O ₆	Oxalsäures Aethyl	1,086	0,001150	1,402
C ₁₂ H ₁₀ O ₅	Zweifl. easigs. Glycol	1,128	0,001150	1,415
C ₁₂ H ₁₄ O ₆	Bernsteins. Aethyl	1,036	0,001239	1,412
C ₂₀ H ₁₈ O ₆	Zweifl. butters. Glycol	1,024	0,001307	1,427
C ₁₂ H ₈ O ₂	Parasorbinsäure	1,068	0,001302	1,444
C ₁₄ H ₈ O ₂	Benzalalkohol	1,060	0,001519	1,498
C ₁₄ H ₈ O ₂	Phenylsaur. Methyl	0,991	0,001519	1,471
C ₁₆ H ₈ O ₄	Furfurol	1,100	0,001293	1,446
C ₁₄ H ₆ O ₂	Benzoylhydrür	1,043	0,001568	1,504
C ₂₀ H ₁₂ O ₂	Cuminol	0,983	0,001607	1,490
C ₁₄ H ₆ O ₄	Salicylhydrür	1,173	0,001427	1,515
C ₁₆ H ₈ O ₄	Benoësaures Methyl	1,100	0,001445	1,493
C ₁₆ H ₂₀ O ₄	Benoësaures Aethyl	1,060	0,001478	1,487
C ₂₀ H ₁₂ O ₄	Nelkensäure	1,068	0,001498	1,496
C ₂₂ H ₁₆ O ₄	Benoësaures Amyl	1,003	0,001527	1,478
C ₁₆ H ₈ O ₆	Salicylsaures Methyl	1,180	0,001353	1,491

Mit dieser Berechnung der Brechungsexponenten ist der Vorwurf, welcher diesem Theile zu Grunde liegt erschöpft. Wir haben die Bildungsweise der homologen Reihen untersucht, Gesetze sowohl für dieselben, als auch für Verbindungen im Allgemeinen aufgefunden, durch dieselben geleitet, endlich das Problem gelöst aus den optischen Eigenschaften der Grundstoffe die der Verbindungen abzuleiten. Weitere Untersuchungen werden die vielfachen Lücken noch ergänzen und die bisjetzt gefundenen Relationen zur absoluten Richtigkeit bringen.

§. 16. Während in einer früheren Abhandlung die Refraction und Dispersion in ihrem innigen Zusammenhange

mit der Dichte dargestellt wurden, folgt nun aus vorliegender Untersuchung auch jener mit der chemischen Zusammensetzung. Durch beides ist wohl zur Genüge dargethan, daß zwischen den Eigenschaften der Materie und der, bisher bloß vom Standpunkt der Aetherhypothese betrachteten Fortpflanzung der Lichtwellen ein innigerer Causalnexus besteht, als vielfach angenommen wird. Wohl war es noch nicht möglich, alle Verhältnisse aufzuklären und zu den allgemeinsten Gesetzen vorzudringen, denn dies wird nicht nur durch den vollständigen Mangel aller theoretischen Vorarbeiten auf diesem Gebiete, sondern auch durch das Fehlen vieler, oftmals sehr nöthigen, optischen Beobachtungen gehindert. Um also sowohl die bisher gewonnenen Sätze anwenden und vielleicht auch verallgemeinern zu können, soll der Gegenstand meiner nächsten Untersuchungen einerseits die Ermittlung der optischen Constanten \mathfrak{M} und \mathfrak{N} der Grundstoffe, anderseits die Erforschung aller auf die molekulare Refraction- und Dispersionscondensation Bezug habenden Fälle seyn.

Schliesslich stelle ich die gewonnenen Lehrsätze im Nachfolgenden zusammen.

- 1) Das Brechungsvermögen isomerer und polymerer Körper ist für jede Gruppe derselbe ident.
- 2) Das Brechungsvermögen zeigt sich nur von der synthetischen, nicht aber von der chemisch-theoretischen Formel abhängig.
- 3) Secundäre Bestandtheile müssen im Falle ihres Vorhandenseyns für isomere Körper gleich seyn und können daher nicht mit den theoretisch postulirten Zusammenfallen.
- 4) Das Product aus dem Refractions- oder Dispersionsvermögen, dem Aequivalentgewicht und der Zahl der Aequivalente eines Stoffes ist das Refractions- oder Dispersionsaequivalent desselben.
- 5) Das Refractions oder Dispersionsaequivalent einer Verbindung ist das Product der arithmetischen Summe von den unbestimmten Multiplis der \mathfrak{M} und \mathfrak{N} der Radicale in einen

unbestimmten Factor aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgeschlossen; unter der Form:

$$\mathfrak{M}[\mathfrak{N}](a b c d \dots) = m \{ m_1 \mathfrak{M}[\mathfrak{N}](a) + m_2 \mathfrak{M}[\mathfrak{N}](b) + \dots \}$$

6) Die in Gleichung (5) auftretenden unbestimmten Factoren des Refractions- oder Dispersionsaequivalents aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgenommen, sind als die Indices der Refractions (m)- oder Dispersions (n)-Condensation zu betrachten.

7) Die Radicale treten mit jener Refraction- oder Dispersions-Condensation in eine Verbindung ein, welche ihnen entweder im freien Zustande, oder in einer analogen Verbindung bei einem gleichen Molecularzustand zukommt.

8) Der Condensationsindex nähert sich im Verhältniss zur Vergrößerung der Permanenz des Molecularzustandes der Einheit.

9) Der reciproke Werth des Refractionsvermögens ist gleich den doppelten Producte aus der Anzahl der in Bewegung gesetzten Moleküle in den Unterschied der während der Fortpflanzung des Lichts wirkenden und verzögerten Kräfte.

10) Der Index m der Refractionscondensation ist eine, bei wechselnden Aggregatzuständen, von den Aenderungen der Anzahl der Atome und der verzögernden Kräfte abhängige Zahl.

11) Das Dispersionsvermögen ist abhängig von der Grösse, Distanz und Masse der sich gegenseitig störenden Moleküle.

12) Der Index n der Dispersionscondensation zerfällt in die Summe zweier, wobei n_1 die Condensation anzeigt, welche in einem Radicale durch Aenderungen in der Grösse und Distanz der Moleküle bewirkt wird, weshalb $n_1 = \phi(m)$; n_2 hingegen jene, welche das Hinzutreten eines zweiten Radicals, also Aenderungen der sich störenden Massen, erzeugt.

13) Besitzt ein Stoff mehrere Aggregatzustände, so ist jeder nachfolgende von dem vorhergehenden durch eine,

für die specielle chemische Verbindung gleichbleibende Molecularänderung und Condensation ableitbar; \mathfrak{M} und \mathfrak{N} des primären Zustandes mit $m = 1$ berechenbar.

14) Die Refractions und Dispersionsaequivalente der Glieder einer homologen Reihe besitzen eine homologe Bildungsweise.

15) Das Refractions- oder Dispersionsequivalent jedes Gliedes einer homologen Reihe ist ableitbar durch Summierung von \mathfrak{M} und \mathfrak{N} des primären Radicals, (Limite der Variablen der Reihe für $n = 1$) dem des Multiplum des Increments (Limite für $n = \infty$) und des constanten Factors.

16) Die in einer Verbindung auftretenden Aequivalente eines Grundstoffes können innerhalb der Verbindung als Summe verschiedener Molecularzustände desselben vorhanden seyn, wobei dann, wie dies namentlich bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, die homologen Aggregatzustände Partialradicale bilden.

Dies sind die Hauptsätze der vorliegenden Abhandlung welche durch nachfolgende Untersuchungen verallgemeinert und, wenn nötig, berichtigt werden sollen.

III. Ueber ein neues Metalloxyd;

die nach geschildete von J. F. Bahr.
(*Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl.* 1862, p. 415.)

Vor längerer Zeit erhielt ich von einem Arbeiter in einem Steinbruch auf Rönholm, einem Eilande ganz nahe bei Resareoe, in den Scheeren von Stockholm, eine Mineralstufe, die ich bei erster flüchtiger Ansicht für Orthit hielt. Die Stufe war besonders groß und schön, aber ohne daransitzendes Muttergestein, welches der Mann aus Unverständ fortgeschlagen hatte, und wobei ohne Zweifel auch ein ansehnliches Stück des Minerals verloren ging. Da die

mir überlassene Stufe verschiedene braune Partien von ungleicher Färbung hatte, die ich als herrührend von partieller Verwitterung ansah, so war ich genötigt dieselbe zu erhalten, weil es gestattete, die verschiedenen Stadien des Verwitterungsprozesses des Orthits an derselben Stufe zu studiren.

Das Mineral war braunschwarz glänzend, in dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend; der Bruch bald schalig, bald splittrig; undeutliche Anzeichen von Blisterdurchgängen; gelbbraunes Pulver, welches bei großer Feinheit ins Gelbe spielte.

Ein qualitativer Versuch mit einem kleinen Theil derselben zeigte, dass es enthielt: Kieselerde, Thonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Cer, Didym, Kalk, Mangan, Kalkerde und Alkali. Beryllerde konnte ich nicht finden; eben so wenig konnte ich später bei Verarbeitung grösserer Mengen einer Varietät desselben Minerals, von welcher ich weiterhin reden werde, die Gegenwart von Lanthan nachweisen. Überdies enthielt das Mineral eine Spur von Uran, eine problematische Thorerde und eine Tantalsäure.

Neben den genannten Stoffen fand ich noch einen anderen, welchen ich auf Grund des Verhaltens seiner schwefelsauren Verbindung zuerst für Thorerde hielt. Dies war aber ein Irrthum; der Stoff bestand aus dem unreinen schwefelsauren Salze eines bisher unbekannten, neuen Metallocxyds.

Ich erlaube mir, hier vorzulegen, was mir bisher über dasselbe bekannt geworden. Es ist nicht viel, und ich würde beim gegenwärtigen unvollständigen Zustand der Untersuchung mich nicht veranlaßt gefunden haben, davon etwas zu veröffentlichen, wenn ich nicht voraussähe, dass ich wahrscheinlich in längerer Zeit keine Gelegenheit haben werde, die Arbeit wieder aufzunehmen und nach Kräften zu vollenden.

Die Ausziehung des neuen Oxyds aus dem Minerale, welches davon nur unbedeutend enthält, anscheinend höchstens 1 Procent, — weshalb davon eine beträchtlichere

Menge in Arbeit genommen werden müste, um hinreichendes Material zu einer Untersuchung zu erhalten, — habe ich, so weit meine Erfahrung bis jetzt reicht, am besten auf folgende Weise zu bewerkstelligen gefunden.

Das Mineral, welches sich nicht recht wohl mit Salpetersäure aufschliessen lässt, wird mit Salzsäure zerlegt, und nachdem der Ueberschuss von dieser durch Abdunsten grösttentheils entfernt worden, Alles sogleich mit kohlensaurem Natron gefällt, in so geringem Ueberschus wie möglich. Der Niederschlag wird durch Filtriren abgesondert. Das Filtrat ist gelb von Uran, wenn der Ueberschuss des kohlensauren Natrons etwas gross war. Die erhaltene Masse in dem Zustand, den sie besitzt, auszuwaschen, würde äußerst beschwerlich und langwierig seyn. Man thut daher am besten, sie zu trocknen, zu pulvern und mit heißem Wasser auszuwaschen.

Sie wird nun in Salpetersäure gelöst und nach dem Abdunsten sehr lange auf einem heißen Sandbade erhalten, so lange sich an einem mit Ammoniak befeuchteten Glasstab weisse Dämpfe entwickeln. Hierauf wird die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd digerirt, so lange sich Ammoniak entwickelt, dann mit Wasser behandelt und filtrirt. Hat man die Masse nicht hinreichend lange auf dem Sandbade gehalten, so dass die schwächeren Basen der salpetersauren Salze nicht hinlänglich zersetzt wurden, so erhält man eine trübe, von Eisen gefärbte Lösung, welche nicht durchs Filtrum gehen will. Diesem hilft man indefs leicht ab durch Zusatz von schwefelsaurem Kali und Erwärmern. Der Zweck hierbei war: Yttererde, Didym, einen Anteil Ceroxydul, Kalk usw. auszuziehen.

Die rückständige Masse wird nun in Salpetersäure gelöst, die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise ausgelatinirt und die abfiltrirte Lösung mit oxalsaurem Alkali gefällt.

Der Niederschlag enthält das neue Oxyd, neben einem Wenig von anderen Stoffen.

Die abgeschiedene Kieselerde wird ferner mit Schwefel-

säure behandelt und damit erhitzt bis aller Ueberschuss davon abgeraucht ist, dann mit viel Wasser behandelt und die filtrirte Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Hierauf digerirt man die ausgewaschene Kieselsäure mit einer etwas concentrirten Lösung von Oxalsäure, welche daraus nicht unbedeutend Tantalsäure anszieht.

Die oxalsauren Niederschläge werden geglüht und die Oxyde in Schwefelsäure gelöst. Die neutrale Lösung wird mit einer hinreichenden Menge von unterschwefligsaurem Natron versetzt und damit gekocht. Ceroxydul, wenn es zugegen ist, nebst einer Spur von Eisen, bleiben in der Lösung, und der Niederschlag enthält das neue Oxyd, noch unrein und gemengt mit Schwefel.

Ich habe es am besten gefunden, den Niederschlag so gleich mit Kalilauge zu kochen, und solchergestalt vom Schwefel zu befreien, der möglicherweise eine Spur von Thonerde mitschleppen kann.

Er wird nun in Schwefelsäure gelöst und deren Ueberschuss abgeraucht. Etwas von einer Tantalsäure bleibt ungelöst zurück.

Die Lösung wird mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniumoxyd gefällt, und der gewaschene und getrocknete Niederschlag gebrannt.

Man hat nun ein weisses Pulver mit einem unbedeutenden Stich ins Rothe. Uebergossen in einer Porellanschale mit concentrirter Salpetersäure, geht seine Farbe etwas ins Gelbliche über, aber das Pulver scheint ganz unangegriffen von der Säure liegen zu bleiben. Wenn man aber Alles auf dem Sandbade abraucht, erhält die Masse das Ansehen einer dicken Grütze mit einem warmen Farbenton. Allmählich wird sie lillafarben, darauf dunkler und blaubraun, und an dem Rande zeigt sich ein Ring von einem glänzenden braunen Firniß, welcher immer breiter und breiter wird. Das Ganze wird eine mit Sprüngen durchzogene gummiähnliche Masse, welche, wenn Etwas des Oxydes der Einwirkung der Säure entging, undurchsichtig ist. Man thut daher am besten, wenn die Schale erkaltet, etwas Wasser

hinzuzusetzen. Der Firnis wird augenblicklich weiss und opak, und entsteht eine grützähnliche Emulsion. Mehr Wasser löst sie leicht und geschwind. Einige Tropfen Salpetersäure bilden aber wieder die Grütze. Abermals abgedunstet und erhitzt, erhält man wiederum den braunen, nun undurchsichtigen Firnis, welcher sich während der Operation allmählich von der Schale ablöst und in schmalen Spitzen aufwärts biegt. Giebt man der Schale einen leichten Schlag, so zerfällt die ganze Firnisfläche zu einem Haufen kleiner Schuppen, welche eine täuschende Ähnlichkeit mit feinen Krystallerden haben.

Diese Schuppen werden bei Befeuchtung mit etwas Wasser augenblicklich weiss mit einem Stich ins Rosenrothe. In mehr Wasser lösen sie sich fast augenblicklich und man erhält eine klare Lösung, welche in durchgehendem Lichte hellbraun ist, und im reflectirten verdünnter Milch gleicht und opalescirt.

Bei Zusatz von Salpetersäure entsteht ein schwach rosrother, kleinflockiger, etwas schleimiger Niederschlag, der sich schnell absetzt aus der sauren Flüssigkeit, welche jndes nur eine schwache Spur davon enthält. Gießt man die Flüssigkeit ab und setzt neues Wasser hinzu, so geschieht die Absetzung langsamer und die darüber stehende Flüssigkeit ist trübe. Diese Trübung nimmt mit jeder neuen Abgießung zu, aber man hilft ihr ab durch Zusatz einiger Tropfen Säure.

Das braune firnisartige Salz gibt beim Erhitzen rothe Dämpfe, und hinterläßt beim Glühen ein braunes glänzendes sandiges Pulver mit einem specifischen Gewicht von etwa 8. Es wird bei wiederholter Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von Schwefelsäure.

Das Oxyd, auf obenstehende Weise bereitet, hielt ich anfangs für rein; allein ich hatte mich getäuscht.

Um die wasserfreie Chlorverbindung zu bereiten wurde das Oxyd mit Weinsäure gemengt und verkohlt. Das kohlige Gemenge wurde in eine Röhre von schworschmelz-

barem Glase gebracht, und, nachdem die Luft durch Kohlensäure entfernt worden, Chlor darüber geleitet, während man die Röhre bis zur Rothgluth erhitze.
Dicht beim Porcellanachiff bildete sich ein krystallinisches weisses Sublimat und ein weißer Rauch ging durch die ganze Röhre hin, wodurch in eine feuchte Vorlage, eine Waechtflasche mit Wasser und ein 4 bis 5 Fuß langes Ableitungsrohr, das zum Fenster hinausführte; selbst in letzterem zeigte sich noch eine Spur von weißen Dämpfen, die nicht bloß Salzsäure waren. Die Sonne schien nämlich stark auf das Ableitungsrohr.

Das Verbrennungsrohr war der ganzen Länge nach auf seiner Unterseite mit einem äußerst dünnen, weißen Beschlag überzogen, mit einer Spur eines grünen, vermutlich Uranchlorür.

Der weiße, geschmolzene, krystallinische Beschlag, sowie der Rauch, bestärkten mich in den Argwohn, den ich durch das hohe specifische Gewicht veranlaßt schon zuvor fühlte, daß es möglicherweise eine unreine Thorerde sey, was ich für ein neues Metall genommen.

Das Sublimat war indefs nicht bedeutend. Da es zu wenig war, um mit Leichtigkeit aus der Verbrennungsröhre fortgenommen und gewägt werden zu können; so wurde diese an zwei Rollen abgesprengt und die Enden des abgesprengten Stücks so schnell wie möglich mit dünnen Kautschuckblättern umgeben, welche längs der Röhre dicht an derselben und am Ende abgeschnitten wurden und solchergestalt zwei Kapseln bildeten. Das Ganze wurde nun gewägt, alsdann die Röhre in einen Becher mit Wasser gestellt und mit der Spritzflasche abgewaschen. Das Sublimat löste sich ganz klar. Die Röhre wurde hernach abermals gewägt, zugleich mit den Kautschuckstreifen.

Die Analyse gab 34,5 Proc. Chlor, statt 37,5, welche Chlorthorium enthalten haben würde. Obwohl ich keineswegs wage, einer unter solchen Umständen angestellten Analyse einen besonderen Grad von Genauigkeit zuzuschreiben.

ben, so ist doch ein Fehler von 3 gauzen Procenten grösser als das er von einem nicht ganz ungeübten Chemiker begangen werden könnte. Nachdem der Ueberschuss des Silbersalzes entfernt worden, wurde die Lösung mit Ammoniak gefüllt. Hierbei zeigte sie, dass obwohl dieses etwas im Ueberschuss war, dennoch nicht Alles ausgefällt zu seyn schien. Einige Tropfen oxalsaurer Ammoniaks brachten nämlich im Filtrat eine Trübung hervor, die nicht Kalk seya konnte und es auch nicht war. Die Quantität derselben, obwohl äusserst geringe, war mehr als hinreichend zu einigen Spectralbeobachtungen. Es wurde kein Kalzspektrum erhalten, sondern ein ganz anderes. Es selbst folglich, als wenn die Fällung der im Sublimat enthaltenen Erde aus der salmiakkaltigen Lösung mit Ammoniak unvollständig wäre, etwas was meines Wissens bei der Thorerde nicht der Fall ist.

Thorerhydrat aus Orangit, in Salpetersäure gelöst und abgedunstet, hinterlässt eine unregelmässig krySTALLisierte Masse von salpetersaurem Salz. Wenn dieses weiter erhitzt wird, schmilzt es und zersetzt sich theilweise. Es bleibt eine weisse Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst. Abermals abgedunstet und mässig erhitzt, erhält man eine geschmolzene glasige Masse. Diese, mit Wasser übergossen, zerspringt in verschiedenen Richtungen und erhält das Ansehen von dünnen tafelförmigen Krystallen, welche sich in dünnen Blättern zu zerpalten scheinen, wodurch schöne Interferenzfarben entstehen. Allmäthlich wie das Salz sich löst, werden diese Blätter alle dünner, das Wasser dringt zwischen die Lamellen ein, die Interferenzfarben verschwinden grösstentheils und einige dunnere übrigbleibende Schuppen des Salzes am Boden der Porzellschale reflectiren Licht fast wie blankes Silber. Die Lösung mit mehr oder weniger Salpetersäure versetzt, bleibt vollkommen klar.

Mit der aus dem obigen Sublimat erhaltenen Erde, verwandelt in salpetersaures Salz, glückte es mir, ein solches Verhalten wie das der Thorerde hervorzurufen.

In wiefern das oben erwähnte Sublimat Chlorithorium

war oder nicht, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt durch Wiederholung der Versuche zu entscheiden.

Das neue Oxyd, welches ich unter Händen zu haben glaubte, befand sich indes nicht in dem Sublimat. Im Fall es einst darin gefunden würde, wäre dessen Chlorverbindung nicht flüchtig, wenigstens nicht bei der Temperatur, welche mit einem Bunsen'schen Gasofen in einer Glasküvette hervorgebracht werden kann.

Das kohlige Gemenge, welches in dem Porzellanschiff zurückblieb, wurde mit Wasser behandelt und der Flüssigkeit Oxalsäure hinzugesetzt. Dadurch entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Salz. Weil die zur Verkohlung angewandte Weinsäure nicht umkristallisiert gewesen, wurde ferner etwas Salzsäure hinzugesetzt und der Niederschlag auf's Filtrum genommen.

Gewaschen und getrocknet wurde er in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Das erhaltene Oxyd war weiß mit einem schwachen Stich ins Rothe. Uebergossen mit Salpetersäure in einer Porcellanschale, welche auf ein Sandbad gestellt wurde, ernste sich das zuvor beschriebene Phänomen, und ich hatte die Freude, mein Oxyd in einem reineren Zustand wiederzusehen.

Noch war es aber nicht vollkommen rein. Ausgefüllt mit Säure aus der Lösung der basischen Verbindung und gewaschen durch wiederholtes Decantiren mit heißem salpeterhaltigem Wasser, erhielt ich es endlich als ein schwach rosenrothes etwas schleimiges Pulver, welches, wenn es zum Abtröpfeln auf ein Filtrum gebracht wurde, zusammenbackte. Das Waschwasser, zur Trockne abgedunstet, hinterliess noch eine Spur eines weißen Salzes, deutlich berührend von einer Einmengung des zuvor genannten Sublimats.

Den schwach rosenrothen Niederschlag ließ ich auf dem Filtrum abtröpfeln, legte ihn dann zwischen mehre Lagen Filterpapier, um ihn von dem meisten Wasser zu befreien und trocknete ihn endlich mittelst der Luftpumpe. Allmählich wie die Feuchtigkeit fortging, kam wieder die gummi-

artige Beschaffenheit zum Vorschein, die Farbe ward siedlerblau, später dunkler und röther. Endlich, wenn Alles trocken geworden, batte sich ein glänzender Furnis voller Sprünge auf dem Papiere abgelagert. Durch gelindes Brechen wurde es vom Papiere abgeschuppt, als ein gelbbraunes Pulver, welches beim Glühen rothe Dämpfe gab und ein bräunliches Oxyd hinterliess, als feinstes Pulver hell, fast weiss. Dieses war nun das Oxyd des neuen Metalls, so rein wie ich es bisher erhalten.

Beim Nachdenken über den Namen, unter welchem ich es in die Welt geben lassen sollte, habe ich geglaubt, dass man mit grösserem Rechte als bisher gleichgültige Namen von Göttern und Göttinnen aus irgend einer Mythologie angewandt würden, einen für das Vaterland ehrenvollen und theueren Namen wählen könnte, und dass der Name *Wasa*, welcher einen so guten Klang in der Geschichte hat, auch der Wissenschaft einverleibt werden könnte. Ich schlage daher vor, das Radical des neuen Metalls *Wasium* (Symbol *Ws*) und das Mineral, worin es vorkommt, *Wasit* zu nennen.

Die Eigenschaften des Wasiumoxyds erhellten leicht aus dem Angeführten. So wie es durch Glühen aus der salpetersauren Verbindung erhalten wird, stellt es nämlich ein bräunliches sandiges Pulver vom specifischen Gewicht 3,726 dar. Vor dem Löhrohr giebt es mit Borax ein in beiden Flammen klares und farbloses Glas, welches mit Leichtigkeit milchweiss geflattert werden kann. Mit Phosphorsalz giebt es ebenfalls eine klare und ungesährte Glasperle, die sich aber nicht flattern lässt.

Seine Verbindungen geben kein Spectrum in der Gasflamme. Mit dem elektrischen Funken giebt es gewiss ein Spectrum, welches verschieden ist von dem, dem Metall der Polenden zugehörigen; da ich aber die von den Polenden herrührenden Linien oder die Luftlinien nicht mit Sicherheit von den dem Salze angehörigen Linien unterscheiden kann, so wäre es zwecklos, sie anzuführen.

Die charakteristische Reaction des Wasitoxys ist das zuvor erwähnte Verhalten der salpetersauren Verbindung. Die Fällung von festem schwefelsaurem Salz, welche bei Erwärmung der Lösung des unreinen schwefelsauren Salzes bis zum Kochen entsteht, dürfte herrühren von dem, was ich für Thörerde halten mus. Wenn in eine concentrirte Lösung des neutralen reinen schwefelsauren Salzes eine Kruste schwefelsaures Kali gebracht wird, so setzt sich nach 12 Stunden ein fester Salzkörper ab, welcher nur unvollkommen von dem Boden der Schale abgelöst werden kann. Dieser Salzkörper ist in warmem und in kaltem Wasser äußerst schwer löslich, und ein Theil des Rückstands kommt mir ganz unlöslich in Wasser vor. Mit Zusatz eines Tropfens Salzsäure löst er sich augenblicklich. Die Lösung, unter der Luftpumpe abgedunstet, hinterlässt auf dem Uhrglase eine dünne spinn gewebeähnliche Haut von feinen Krystallen, welche sich durch einige gelinde Stöße gegen den Rand des Uhrglases ablösen lassen. Das Spectrum zeigte die Gegenwart von Kali an, aber ob es ein Doppelsalz sey oder bloß ein mit schwefelsaurem Kali verunreinigtes schwefelsaures Salz habe ich noch nicht untersucht.

Uebrigens waren die von mir (in äußerst geringen Mengen) erhaltenen Verbindungen fällbar von ätzendem Ammoniak, unlöslich in ätzendem Kali, löslich in kohlensauren Alkalien, fällbar auch aus ganz sauren Lösungen durch Oxalsäure und deren Salze.

Ich habe zuvor das ursprüngliche Mineral beschrieben, welches ich Wasit nenne. Von diesem ist, außer einigen kleinen Stücken, nicht mehr als eine einzige größere Stufe gefunden worden. Es enthält nach einer approximativen Analyse, höchstens 1 Procent Wasitoxyd.

Das Material, welches ich zur Darstellung der kleinen Menge Oxyd (nicht voll 1 Gramm), die ich gegenwärtig besitze, angewandt habe, war eine Varietät des früheren, welche in etwas größerer Menge erhalten wird. Es scheint dasselbe Mineral wie das frühere zu seyn, aber in einem

verwitterten Zustand. Es kann auf Schlackenhalden gesammelt werden in grösseren oder kleineren mehr oder weniger reinen Stücken, theils lose, theils in Bergarten fest-sitzend. Die Farbe ist rothbraun, von verschiedener Nü-
ancé; der Bruch schwach glänzend, ins Erdige verlaufend. Sehr oft ist es eingesprengt mit gelbem Yttertantalit und einem anderen Tantal- (Niob-) säurehaltigen Mineral, weshalb ich nicht sagen kann, ob die gefundene Metallsäure dem Wasit angehöre oder nur einer Einmengung von an-
derem Stoff.

Ich muss hinzusetzen, dass ich bei Ytterby schon seit lange ein rothbraunes Mineral, eingesprengt in kleinen dünn-
eren Partien und kleinen Drüs'en sah, welche alle das An-
sehen des rothen Wasits hatten. Ich habe sie beständig für zerstörten Orthit gehalten, aber eine Untersuchung dersel-
ben ist meines Wissens niemals angestellt worden. Sobald
ich Gelegenheit habe, werde ich sie auf Wasiumoxyd un-
tersuchen, wie es mir auch nicht ganz unwahrscheinlich ist,
dass dieses Oxyd im Orthit und Gadolinit aufgefunden wer-
den könnte.

Zusatz: Seitdem habe ich Wasiumoxyd wirklich im nör-
wegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby aufge-
funden.

Wasiumoxyd ist ein sehr seltenes Mineral, welches in den
Orthit und Gadolinit eingesprengt ist. Es ist ein gelb-
rotes Mineral, welches in Form von feinen Drüs'en oder
in Form von feinen, durchsichtigen, länglichen, zylindrischen
oder prismatischen Kristallen auftritt. Die Farbe ist
eher gelblich als rot, und die Oberfläche ist glänzend.
Die Härte ist sehr weich, und die Dichte ist sehr gering.
Die Spaltbarkeit ist sehr gut, und die Flächen sind
sehr glänzend. Das Mineral ist sehr leicht zu
zerbrechen und zerfällt leicht in kleine
Körner. Es ist sehr schwer zu
reinigen, da es sich leicht mit
anderen Mineralen vermischt.
Es ist ein sehr seltenes
Mineral und wird daher
sehr teuer geschätzt.

ist und daselbst eben diese entdeckt wurde. Aus diesem und
eigentlich IV. Zur mechanischen Wärmetheorie; aus dem
dieselben durchweg von Dr. Ad. Drancke, auf Seite 11
hierzu nach uns ist (Schluss von S. 406), das gesuchte Gesetz
daß diese so bestimmt ~~sein~~ bestimmt ist daß es nicht
darf und das eigentlich als wahrheitlich gilt zum gleichen
V. Ueberhitzter Dampf.

Im vorigen Abschnitte haben wir gezeigt, wie sich das Ge-
setz der Expansion des Dampfes im gesättigten Zustande
ausdrückte durch:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\frac{p-p_0}{\mu}} \cdot \frac{e - e^0}{e}$$

und den Exponenten entwickelten wir nach den steigenden
Potenzen von t und erhielten so $p = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{1 + \alpha t + \beta t^2}$, wodurch es sich
wo $\alpha = 0,0015989$
 $\beta = 0,000003275$

zu setzen war. Statt dieser Entwicklung hätten wir auch
nach steigenden Potenzen von p entwickeln können, da wir
 e und μ ebenso gut als Functionen des Druckes wie als
Functionen der Temperatur uns denken können, da beide
bei gesättigten Dämpfen stets voneinander abhängig sind.
Wir würden alsdann gefunden haben:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

und hierbei haben die 3 Constanten a_1 , b_1 , c_1 die folgen-
den Werthe, wenn man den Druck p in Millimetern einer
Quecksilbersäule ausdrückt:

$$a_1 = 1,000823$$

Aber a_1 ist nichts $b_1 = 0,000178977$ wird aber ziemlich
 $c_1 = 0,00000013954$.

Wir können nun annehmen, daß der Wasserdampf bei
seiner Erwärmung oder Abkühlung einem constanten oder
variablen Drucke ausgesetzt ist, welcher nicht dem gegebe-
nen Gesetze bei gesättigtem Dampfe folgt; alsdann dürfen
wir nun nicht mehr eine der beiden Entwicklungen von

oben annehmen. Gewöhnlich sagt man, dass alsdann der Dampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Es wäre nun wunderbar, wenn der Dampf plötzlich einem anderen Gesetze gehorchen sollte, wenn er aus dem gesättigten in den überhitzen Zustand einträte und es wäre zu voreilig, aus dem Verhalten des Dampfes auf eine Unrichtigkeit des früheren Gesetzes zu schließen. Wir wollen gerade zeigen, dass durch die gegebene Form auch bedingt ist eine viel geringere Abweichung der Dämpfe von den Gesetzen im überhitzen als im gesättigten Zustande. Zu diesem Behufe müssen wir das Gesetz etwas umformen. Es war

$$pv = p_0 v_0 (1 + at)^{\frac{c - c'}{\mu}}$$

wird nun Druck und Temperatur nicht so geändert, wie wie es die Sättigung erfordert, so werden sich c und μ nicht durch eine der beiden Grössen allein, sondern durch beide zugleich ausdrücken lassen. Wir könnten daher auf empirischem Wege bestimmen:

Einfacher aber noch sind folgende Betrachtungen. Es ist nach dem Früheren:

$$1 - at + bt^2 = \frac{A_{at}}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = a_1 - b_1 p + c_1 p^2$$

und demgemäß können wir auch setzen:

$$\frac{A_{at}}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = \sqrt{(1 - at + bt^2)(a_1 - b_1 p + c_1 p^2)}$$

Folglich können wir schreiben:

$$pv = p_0 v_0 (1 + at) \sqrt{1 - at + bt^2} \sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

Nimmt man hierin die zugehörigen Werthe von p und t , so haben wir das Gesetz der Expansion des gesättigten Dampfes. Hierbei können aber nun auch p und t unabhängig von einander verändert werden und obiges Gesetz bleibt doch richtig. Setzen wir eine der beiden Grössen p oder t constant, so ändert sich der Exponent bedeutend weniger, als dies früher der Fall war, d. h. die Abweichungen der

erhitzten Dämpfe vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze sind bedeutend geringer, als die der gesättigten.

Wir wollen den Exponent noch etwas umformen. Wir können zunächst die Multiplikation und Radicirung ausführen und würden dann erhalten:

$$\sqrt{(1 - at + bt^2)}(a_1 - b_1 p + c_1 p^2) = A - (Bp + Ct) + Dpt,$$

wo sich aus den früheren Werthen von a_1, b_1, a_2, b_2, c_1 , die folgenden ableiten:

$$A = 1,000411$$

$$B = 0,0000894517$$

$$C = 0,00079978$$

$$D = 0,000000213773$$

Als stets gültig können wir also beim Wasserdampfe setzen:

$$pv = p_0 e_0 (1 - at)^{1000411 \cdot 10^{-6}} \cdot (39878 \cdot 10^{-12} + 594817 \cdot 10^{-18} p) + 313774 \cdot 10^{-12} pt.$$

Einfacher bleibt es jedoch die Form zu behalten:

$$pv = p_0 e_0 (1 - at)^{\sqrt{1 - at + bt^2}} \sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

Es möge nun hier eine Tabelle ihren Platz finden, in der von 10° zu 10° von 0° bis 200° die Spannungen p , entsprechend der Sättigung, und die Werthe von $1 - at + bt^2$ und $\sqrt{1 - at + bt^2}$ angegeben sind. Mit Hülfe ihrer ist es alsdann leicht in jedem einzelnen Falle das Volum zu bestimmen, sowol vom überhitzten, wie vom gesättigten Dampfe.

$$\sqrt{1 - at + bt^2} = \sqrt{1 - 1000411 \cdot 10^{-6} (10 + 1)^{-12}} = 0,997$$

Die Tabelle ist so aufgebaut, dass man sie leicht auswerten kann. Die ersten vier Ziffern des Bruches sind die gleichen, wie im vorherigen Paragraphen. Die nächsten drei Ziffern sind die gleichen, wie im vorherigen Paragraphen. Die letzten drei Ziffern sind die gleichen, wie im vorherigen Paragraphen.

$\alpha t + \beta t^2$	$1 - \alpha t + \beta t^2$	$\sqrt{1 - \alpha t + \beta t^2}$
0	1,00000	1,00000
10	0,984339	0,99214
20	0,969332	0,98455
30	0,954981	0,97723
40	0,941284	0,97020
50	0,928243	0,96345
60	0,915956	0,95700
70	0,904125	0,95082
80	0,893047	0,94501
90	0,882627	0,93948
100	0,872860	0,93437
110	0,863749	0,92938
120	0,855292	0,92482
130	0,847491	0,92059
140	0,840344	0,91670
150	0,833953	0,91316
160	0,828016	0,90995
170	0,822835	0,90719
180	0,818308	0,90460
190	0,814337	0,90251
200	0,811220	0,90068

Mit dieser Tafel können wir nun leicht für jeden einzelnen Fall das Gesetz der Ausdehnung des überhitzen Dampfes berechnen.

Es sey zum Beispiel ein Kilogramm Wasser gegeben und dasselbe werde bei der Temperatur von 100° und der zugehörigen Spannung von 760mm in Dampf verwandelt; als dann hat er das Volum von **1,6465 Cubm.**

nach den früheren Tabellen. Bleibt nun der äußere Druck derselbe und wird nun dem Dampf Wärme zugeführt, so ist nach der obigen Tabelle stets:

$$v = \frac{p_0 v_0}{760} (1 + \alpha t)^{0,93437} \sqrt{1 - \alpha t + \beta t^2}$$

Wäre die Temperatur constant auf 100° erhalten worden, so würde sich die durch Änderung des Druckes hervorgebrachte Volumänderung berechnen durch die Formel

$$\frac{p_0}{p} = 1,364165 \cdot 0,93437 \cdot \sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

Eine Bestätigung oder Verwerfung dieser letzteren Formel müssen spätere genauere Versuche erst nachweisen.

Durch die gegebenen Formeln ist nun das Expansions-Gesetz der Dämpfe vollständig gelöst und zwar in einer Weise, dass unter dasselbe Gesetz alle gasförmigen Körper fallen:

$$pp = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \sqrt{1 - at + bt^2} \sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

und hierbei haben die Constanten a, b, a_1, b_1, c_1 , für jedes Gas und jeden Dampf einen anderen Werth; sie sind für atmosphärische Luft, Wasserstoff usw. nahezu gleich Null und für den ideellen Gasszustand verschwinden sie vollständig. Es genügt also das Gesetz allen Anforderungen, die man an dasselbe machen kann. Die Constanten hängen offenbar von der inneren Natur des Körpers ab und sind vielleicht Functionen von p_0, v_0, e' ; in welcher Weise dies aber statt hat, können wir einstweilen noch nicht näher bestimmen. Zunächst sollen noch einige Folgerungen aus dem Gesetze gezogen werden.

VI. Der Ausdehnungs-Coëfficient und die specificischen Wärmen beim Wasserdampfe.

Für die mechanische Wärmetheorie ist es von der höchsten Wichtigkeit die drei Größen, Ausdehnungs-Coëfficient und die beiden specificischen Wärmen ganz genau zu kennen. Für die Gase besitzen wir von Regnault genaue Zahlen, Ueber Wasserdampf ist die einzige experimentell von ihm bestimmte Größe $c = 0,4750$ ist wohl sehr klein, De la Roche und Berard geben $\sigma = 0,847$ eine Zahl die offenbar viel zu gross ist, wogegen wir den obigen als jedenfalls nahezu richtig annehmen müssen. Ueber σ und μ aber besitzen wir gar keine Versuche, so weit mir bekannt. Es ist daher bei der Wichtigkeit des

Gegenstandes nicht zu verwundern, dass von verschiedenen Physikern dieselben theoretisch zu bestimmen versucht worden sind. So gibt Hertzmann die Zahlen

$$\begin{aligned} c &= 1,6859 \text{ und } c = 1,5475 \\ \mu &= 0,4233 \end{aligned}$$

also

$$x = \frac{c}{\mu} = 1,09.$$

Zeuner schliesst auf folgendem Wege auf die Größe von dem Ausdehnungs-Coëfficienten; zufolge des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist

$$at = \frac{pv - p_0 v_0}{p_0 v_0} \quad \text{Diese Gleichung differentiiert gibt:}$$

$$ad = \frac{(pv)}{dt}$$

Nun substituiert Zeuner in diese Gleichung aus seiner Formel:

$$pv = \text{Bilog.} \frac{T}{n}$$

und findet demzufolge:

$$\mu = \frac{0,99572}{\frac{1}{a} + t}$$

woraus sich für $t = 0$, $\mu = 0,003647$ und für $t = 200^\circ$ $\mu = 0,002105$ ergibt. Clausius gibt andere nahe liegende Werthe. Es hat aber für uns etwas Bedenkliches zur Ableitung das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz zu Hilfe zu nehmen, welches offenbar gar nicht angewendet werden darf. Nach Zeuner wird also der Ausdehnungs-Coëfficient bei wachsender Temperatur immer kleiner und kleiner und dies sucht er dadurch zu erklären, dass der Dampf sich in gesättigtem Zustande befindet, und spricht dabei die Meinung aus, dass der Ausdehnungs-Coëfficient im überhitzen Zustand beträchtlich grösser als bei den permanenten Gasen, sey. Nun hat dies zwar für uns etwas Befremdendes anzunehmen, dass in dem einen Falle, wo p

sich ändert, bei sehr hohen Temperaturen t etwa nur den halben oder einen noch kleineren Werth habe, als im nächsten Momente wo p constant ist; aber bei den Gasen finden wir etwas ähnliches. Das Verhältniss der Sättigung des Dampfes findet bei den Gasen einen entsprechenden Zustand darin, dass man das Gas sich ausdehnen lässt, so wie es das Mariotte - Gay - Lussac'sche Gesetz erfordert; als dann findet man für den Ausdehnungs-Coëfficient ebenfalls einen andern Werth, als denjenigen, der sich ergibt, wenn man Gas bei konstanter Temperatur, oder bei constantem Drucke sich ändern lässt.

Sehen wir nun, wie sich die Verhältnisse bei unseren Formeln gestalten. Wir nahmen für den gesättigten Dampf das Gesetz:

$$pv = p_0 v_0 (1+at)^{\frac{p-p_0}{p_0}} \quad \text{oder} \quad \mu = p_0 v_0 (1+at)^{\frac{1-at+bt}{p_0}}$$

Alsdann haben wir:

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{e - e'}{\mu} = 1 - at + bt^2.$$

Wir können daher auf das Verhältniss schliessen:

$$\frac{e - e'}{\mu} = \frac{p_0 v_0}{A} (1 - at + bt^2).$$

Da nun hierin die Grössen zur rechten Seite bekannt sind, so haben wir sogleich folgende Werthe für dies Verhältniss und für seyn reciprokes:

	$\frac{e - e'}{\mu}$	$\frac{\mu}{e - e'}$		$\frac{e - e'}{\mu}$	$\frac{\mu}{e - e'}$
0°	30,496	0,032791	125°	25,961	0,038519
25	29,339	0,034084	150	25,429	0,039325
50	28,308	0,035326	175	25,021	0,039966
75	27,401	0,036495	200	24,739	0,040423
100	26,618	0,037568	225	24,581	0,040682

Für die Temperatur $t = 0$ haben wir, wie schon früher bemerkt wurde:

$$\mu = a = 0,00364166,$$

wie auch Zeuner angibt. Der geringe Unterschied sei-

nes und dieses Werthes schreibt sich her von der Verschiedenheit der Annahme des absoluten Nullpunktes und des mechanischen Wärmeäquivalents. Zufolge der obigen Zahlen erhält man alsdann ebenfalls für $t = 0$

$$\sigma - \sigma' = 0,11106$$

während Zeuner auf ganz anderem Wege zu dem fast gleichlautenden Resultate gelangt:

$$\sigma - \sigma' = 0,11120$$

Um die Größen c und c' selbst zu bestimmen, kann man auf folgende Weise verfahren. Die spezifische Wärme bei constantem Volum ist nach allen bisherigen Annahmen selbst constant, und ist gleich

$$c = \frac{dJ}{dt},$$

wenn man mit J die in dem Dampf enthaltene Wärme bezeichnet. Wenn nun, wie wir stets annehmen, die Gewichtseinheit Wasser von 0° erwärmt und in Dampf von t° verwandelt wird, so ist hierzu nach Regnault die zugeführte Wärmequantität bestimmt durch die Formel

$$Q = 606,5 + 0,305 t.$$

Ist u die Differenz des Volums der Gewichtseinheit Dampf und desselben von Wasser für die Temperatur t , so wird bei der Erzeugung des Dampfes die Wärmemenge

in äussere Arbeit verwandelt. Da nun offenbar die im Dampf enthaltene Wärme gleich ist der Differenz der zugeführten Wärmemenge und der in äussere Arbeit verwandelten, so haben wir:

$$J = 606,5 + 0,305 t - \frac{p u}{A}.$$

Annähernd ist für alle Temperaturen

$$v = u + 0,001$$

und daher kann man ohne merklichen Fehler σ für u substituiren und erhält so:

$$c = \frac{dJ}{dt} = 0,305 - \frac{1}{A} \frac{d(p v)}{dt}$$

Es ist aber das dagegen wahrscheinlichere zu tun, wenn wir der Kürze wegen den früheren Exponenten mit α bezeichnen. Entwickelt man das Binom nach steigenden Potenzen von αt und vernachlässigt wegen der Kleinheit schon die zweite Potenz, so erhält man bei der Differenziation:

$$c' = 0,305 - \frac{p_0 \cdot \alpha}{A} (\alpha t + 0,0015989 \alpha t) \quad 1980$$

oder

$$c' = 0,305 - \frac{p_0 \cdot \alpha}{A} (\epsilon - 0,0015989 t).$$

Für $t = 0$ liefert dies den Wert:

$$c' = 0,194$$

und somit

$$c = 0,305, \quad x = \frac{c}{c'} = 1,57.$$

Dass diese Werte jedoch nicht richtig sind und weshalb dies nicht der Fall ist, sieht man leicht ein. Wir setzten voraus c' sey constant und auf Grund dieser Annahme machten wir Schlüsse, die alsdann selbst wieder c' als Function von t erscheinen lassen, so dass $c' = 0,194$ für $t = 0^\circ$ und $c' = 0,226$ für $t = 100^\circ$ daraus folgt. Zunächst zeigt, dass die empirische Formel für J keine genauen Resultate liefert und setzt nun statt dessen die besser passende Formel

$$J = 573,34 + 0,2342 t \quad 1980$$

und

$$Q = 573,34 + 0,2342 t - \frac{p_0}{A} \quad 1981$$

und daraus würde dann ohne Weiteres folgen: $c' = 0,2342$ alsdann $c = 0,3453$ und $x = 1,47$, mit anderen Angaben Werthe, die mit dem experimentell bestimmten $c = 0,4750$

noch in Widerspruch stehen. Aus diesem könnten wir den Schluss ziehen, dass da die Differenz $c - c'$ immer größer

wird mit steigender Temperatur, jedoch sehr langsam, d' jedenfalls etwas, aber nicht sehr viel kleiner seyn müsse, als $0,3639$ und $\alpha > 1,305$.

Für den gesättigten Wasserdampf können wir annähernd folgenden Schluss machen. Wäre bei Änderungen des Druckes keine Wärmeentwicklung und Ausdehnung, so würde stets seyn müssen:

$$\text{oder } p v = p_0 v_0 = 608,0 = \text{v}$$

$$v = \frac{p_0 v_0}{p}.$$

Letzteres aber ist nicht der Fall und die durch die entwickelte Wärme hervorgebrachte Ausdehnung bewirkt, daß das Volum sich berechnet durch

$$v = \frac{p_0 v_0}{p} (1 + \alpha t).$$

Bezeichnen wir nun das beobachtete Volum mit v_1 , das ohne Expansion berechnet mit v' , so muss der Ausdehnungs-Coëfficient augenähert sich berechnen durch

$$\mu = \frac{v_1 - v'}{v'}$$

Auf diese Weise ergibt sich für gesättigte Dämpfe:

50°	0,003396
100°	0,003118
150°	0,002939
200°	0,002790.

Doch werden diese Werthe alle noch zu groß seyn und die wirklichen Werthe von μ noch kleiner, also den von Zeuner angegebenem Werthe näher liegend seyn.

Für überhitze Dämpfe können wir zunächst folgende Bemerkungen machen. Im Früheren schon ist eine Tabelle angegeben, in welcher die Werthe $c - c'$ angeführt sind.

Da nun $c - c'$ bei steigender Temperatur ebenfalls wächst, so erhalten wir μ auch stetig wachsend, setzt man $c - c' = 0,11106$,

so erhält man für die unteren Werthe von dem Ausdehnungs-Coefficienten, über welchen jedenfalls der wirkliche Werth liegt:

t	μ
0°	0,00364166
100°	0,004172
200°	0,004480.

Doch können wir über die wirkliche Grösse noch kein Urtheil fällen, da noch keine Versuche über diesen Gegenstand vorliegen, die einen sicheren Schluss gestatteten.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich noch bemerken, dass sich bei gesättigten Dämpfen der Ausdehnungs-Coefficient sehr gut durch folgende Formel darstellen lässt

$$\mu = \frac{(1 + \alpha t)^e - 1}{t};$$

die hieraus erhaltenen Werthe liegen etwas unter den oben angeführten; so ist $\mu = 0,003107$ für $t = 100^\circ$ nach dieser Formel, nach oben aber $\mu = 0,003118$.

Weitere Schlüsse aus den gegebenen Formeln zu ziehen, soll hier nicht geschehen, da uns dies allzuweit führen würde; wie wir aber gesehen, lässt sich das Verhalten des Dämpfes sehr gut durch die gegebene Formel darstellen. Für Gase würde sich dasselbe Resultat ergeben, wenn wir den Constanten andere Werthe beilegten. Ich glaube aber hierauf um so weniger eingehen zu brauchen, als Dr. Schröder van der Kolk kürzlich erst die Uebereinstimmung der Gase mit der Formel

$$pv = R \left(\frac{1}{\alpha} + t \right)$$

nachgewiesen hat, wenn man R variabel nimmt. Diese Grösse R ist aber $p_0 v_0 \alpha$ und wir können statt dessen schreiben:

in folgender Form $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ worin α variabel ist. Bedeutet man aber, dass dies nur wenig variiert und zwar ebenso wie $\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} \cdot \alpha$ wenn

man α constant lässt, so ergibt sich, indem wir bedenken, dass $\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{e - e'}{\mu}$ nur sehr wenig von der Einheit verschieden ist, unsere gegebene Formel

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{e - e'}{\mu}},$$

die wir also für Gase und Dämpfe als richtig ansehen können.

Die Formel ist nunmehr so bestimmt, dass sie die gesuchte Abhängigkeit zwischen Druck und Temperatur als vollständig festgestellt darstellt. Sie ist aber noch nicht als ausreichend bewiesen, da sie nur auf der Annahme beruht, dass die Wärmeträger im Gas oder Dampf vollständig frei bewegen sich. Diese Annahme ist aber nicht sicher, und es kann daher keinem Zweck dienen, die Formel als allgemein gültig zu betrachten.

V. Ueber Sphäroidalzustand;

von Dr. Berger in Frankfurt a. M.

So viel auch über das Leidenfrost'sche Phänomen geschrieben worden ist, so kann doch die in ihm gestellte Aufgabe bei Weitem noch nicht als gelöst betrachtet werden; und in wesentlichen Punkten gehen Bestimmungen und Ansichten immer noch weit auseinander. So haben sich zur Beantwortung der wichtigsten Frage, warum nämlich der Tropfen die heiße Unterlage nicht benetze, drei Ansichten neben einander Geltung verschafft. Die eine behauptet, er werde durch die von ihm entwickelte Dampfschicht schwebend erhalten; eine zweite, er werde durch die Wärme auf messbare Entfernung abgestoßen; eine dritte sucht den Grund in dem gegenseitigen Verhältniss zwischen Adhäsion und Cohäsion, von welchen beiden die erstere durch die Hitze so geschwächt werde, dass letztere überwiege. Nach den beiden ersten Ansichten ist eine Isolierung des Tropfens von seiner Unterlage als wesentlich zu betrachten, nach der dritten nicht. Die erste ist durch Person's Arbeiten bedeutend in den Vordergrund getreten; und mit vollem Rechte könnte er nach Darlegung seines Manometerversuchs dem Vertheidiger der Abstoßung der

Wärme auf messbare Entfernung gegenüber sagen: «il n'est pas plus nécessaire ici de recourir à une force occulte que dans le cas des pompes après l'expérience de Toricelli.» Allein damit sind noch keine entscheidenden Beweise gegen die beiden anderen Ansichten geliefert, die ihrerseits mitunter gründlich vertheidigt worden sind.

Hand in Hand mit dieser Frage geht nun die: ob das Sphäroid seine Unterlage berühre oder nicht, und wenn nicht, ob es sein Dampf thue. So werthvoll die in dieser Beziehung vorliegenden Untersuchungen sind, so ist meines Wissens gerade der Unterschied zwischen Sphäroid und Dampf noch nirgends genügend hervorgehoben und gewürdigt worden.

Soll ferner volle Klarheit möglich werden, so ist eine genauere Einsicht in die Temperaturverhältnisse des Sphäroids und seines Dampfes nötig, als sie die Kleinheit der Erscheinung bis jetzt gestattete.

Vorliegender Aufsatz wird nun einiges Licht über diese und andere Punkte verbreiten, weswegen ich ihn der Veröffentlichung werth halte.

I. Es ist schon zu wiederholten Malen ausgesprochen worden, dass nur sich verflüchtigende Substanzen in Sphäroidzustand übergehen können und dass sie dies um so leichter thun, je flüchtiger sie sind.

Leidenfrost, Döbereiner, Muncke, Frankenheim, Buff experimentirten vergebens mit fetten Oelen. Schauans brachte die Erscheinung mit ihnen nur auf einige Augenblicke zu Stande¹⁾; Boutigny sagt²⁾, die nicht flüchtigen Oele können in Sphäroidzustand übergehen, ohne indessen die von ihm angewendete Methode näher anzugeben. Emsmann vermutet³⁾, dass diese Behauptung als ein aus dem Verhalten des Aethers auf der Oberfläche

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 432.

2) Boutigny, Studien über die Körper im sphäroidalen Zustand übersetzt von Arendt, in Leipzig 1858, S. 27.

3) Emsmann, Geschichte des Leidenfrost'schen Phänomens, Programm der Friedrich-Wilhelmsschule zu Stettin 1845, S. 14.

erhitzter Oele gezogener Schluss zu betrachten sey. Mir gelang es nun dadurch ein Sphäroid auf einer sehr stark erhitzten Silberschale und selbst auf einem Messingdrahtnetz für längere Zeit darzustellen das ich die Oele vorher bis zum Sieden erhitzte. Auf soeben aus einem Hochofen ausgeflossenen, von Oxyd möglichst gereinigtem Eisen gingen sogar grössere Mengen von Brennöl ohne vorherige Erhitzung in Sphäroidalzustand über.

Es ist bei der Darstellung auf geschmolzenem Eisen unerlässlich, wenn ein Versuch gelingen soll, dass man *unmittelbar* vor demselben die Oberfläche von der Oxydschicht reinige. Das Nichtbeachten dieser Vorsicht war jedenfalls die Ursache des Misserfolgs der von Leidenfrost angestellten Versuche.

Mastix, Schusterpech, Tacamahac, Damarharz, Elemi, Aloe, Guajac, Copal, Bernstein... selbst Gutta Percha schmolzen, rundeten sich ab und schwammen gleichfalls auf der Silberschale, wenn diese je nach Bedürfniss stark erhitzt wurde. Leichter thaten sie letzteres, wenn ich sie vorher über derselben schmelzen und dann abtropfen ließ.

Stärkemehl verhielt sich ähnlich.

Blutlaugensalz zerfloß unter allen Umständen.

Ein Stückchen Schweinespeck wurde auf flüssiges Eisen geworfen, das Zellgewebe verkohlte, das Fett ging, indem es sich entzündete, in Sphäroidalzustand über.

Dass die Erscheinung auch mit Schwefel gelinge, ist von Frankenheim¹⁾ behauptet, von Emsmann²⁾ für Metalle bezweifelt worden. Auf flüssigem Eisen gelang sie mir sehr gut.

Church's Platinblech wurde von Blei durchlöchert³⁾. Vermuthend, dass es ihm, wie auch Emsmann bei dem vorigen Versuche, nur an der genügend hohen Temperatur fehlte, warf ich kleine Stückchen von Zinkblech auf die vor kur-

1) Frankenheim, die Lehre von der Cohäsion usw. Breslau 1835 §. 103.

2) Emsmann, a. a. O. S. 14.

3) Phil. Mag. [4] 7, 277.

zer Zeit aus dem Hochofen geflossene, von Oxyd gereinigte Eisenmasse. Sie rundeten sich ab und schwammen auf derselben, die beständig hin- und herschwebende bläuliche Flamme ließ auf den ersten Blick erkennen, daß man es nicht etwa mit einem Hinschieben des an der Unterlage anhängenden Metalls nach der tiefsten Stelle hin zu thun hatte.

Wismuth und Blei gingen gleichfalls in Sphäroidalzustand über, Zinn zerfloss. Als ich es aber auf unmittelbar aus dem Ofen geflossenes gereinigtes Eisen warf, spritzten von dem anhängenden Metalle kleine Kugelchen ab, die darauf herum schwammen. Es können sonach außer Quecksilber auch andere Metalle in Sphäroidalzustand übergehen.

Der Eingangs dieser Nummer erwähnten Behauptung gegenüber dürfte wohl mit einer, der Gewisheit sehr nahe kommenden Wahrscheinlichkeit zu behaupten seyn, daß alle Körper in Sphäroidalzustand übergehen können, sobald sie nur durch Wärme zum Dampf- oder Gasentwickeln gebracht werden können.

Boutigny verunthet¹⁾ bei der sogenannten Feuerprobe die Dazwischenkunst der »Lebenskraft.« Folgendes möchte hierüber einigen Aufschluß geben. Den benetzten oder auch trocknen Finger konnte ich langsam durch den aus dem Hochofen fließenden Strahl führen aber nicht längere Zeit darin halten, ohne ein rasch erfolgendes Verbrennen befürchten zu müssen. Ich füllte nun einen Rinderdarm mit Wasser und führte ihn oftmals hintereinander durch denselben, und zwar langsamer als ich den Finger hindurchgeführt hatte: er wurde nicht verletzt. Wenn auch beide Versuche nicht geradezu einander gegenüber gestellt werden können, so dürfte letzterer doch zu dem Schlusse berechtigen, daß die Lebenskraft auch bei dem ersten keine merkliche Rolle spielt. — Als ich nun den Darm längere Zeit in oder an den Strahl hielt, so brannte ein Loch hinein: die Rände desselben waren geschwärzt; eine bedeutende Menge flüssigen Eisens hatte sich, von dem zurückgebliebenen Wasser umgeben, im Innern des Darms

1) Boutigny a. a. O. S. 45.

angesammelt, ohne ihn auf der unteren Seite zu durchlöchern. Ich brachte nun einen mit Wasser gefüllten Darm, den ich an seinen Enden in der Höhe hielt, auf bereits ausgeflossenes Eisen. Rasch quoll eine grosse Menge des enthaltenen Wassers hervor und ging in Sphäroidalzustand über. Der zurückgebliebene Theil stieg beidseits gegen die Enden empor, indem der Darm an der Berührungsstelle einschrumpfte und verkohlte, ohne durchlöchert zu werden. Auf der Silberschale war der Vorgang derselbe. Die Feuerprobe beruht demnach wohl darauf, dass die Flüssigkeit des Körpers durch die Poren hindurchdringt und in Sphäroidalzustand übergeht.

Kleine Stückchen von beliebigen Pflanzenblättern, von saftigen Pflanzenstengeln, Schalen von Äpfeln usw., auf die heiße Silberschale geworfen, rotirten oft mit unglaublicher Geschwindigkeit. Die zurückbleibende Kohle blieb endlich ruhig sitzen. Die Schalen zeigten die Erscheinung weniger leicht, wenn sie mit der Schnittfläche auffielen. Besonders gut zeigte sie die Weinranke. Buchs- und Rebenblätter rotirten selten, indem sie sich rasch aufblähten, platzten und — oft mehrere Fuss — empor sprangen.

Dass diese Pflanzenteile keine Kugelgestalt annahmen, während die in ihnen enthaltenen flüchtigen Bestandtheile entwichen, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Dass aber trotzdem die Erscheinung hieher gehört, ebenso gut, wie die Feuerprobe, wird schwerlich in Zweifel gezogen werden können. In ähnlicher Weise schwimmt feste Kohlensäure auf der Hand, ein Stückchen Salmiak schwimmt und kreist auf einer heißen Schale, beide ohne Kugelgestalt, und so alle Körper, welche oder von welchen einzelne Bestandtheile sich verflüchtigen, ohne dass sie schmelzen. Obschon also die in Sphäroidalzustand übergehenden Körper im Allgemeinen abgerundete Form annehmen, so wäre diese Klasse derselben doch auszunehmen und diese Form nicht geradezu als wesentlich zu betrachten, wie es Boutigny thut.¹⁾

1) A. a. O. S. 216.

Es sey mir erlaubt, noch einige Erscheinungen hier anzuführen: Als ich Iodpulver auf ein stark zerknittertes glühendes Platinblech warf; so übersprangen die einzelnen Sphäroidchen theilweise die Erhöhungen, sich zu grössern vereinend. Dabei hörte man Laute, welche verschiedene Personen mit dem Schreien von Kranichen verglichen.

Ein grosses Sphäroid aus Alkohol oder Holzessig, weniger vortheilhaft aus Aether, erhielt ich durch österes Zugesen einer Flüssigkeit längere Zeit in einer grossen halbkugelförmigen Platinschale (Durchmesser: 74^{mm}). Als dasselbe, wenn ich keine Flüssigkeit mehr zugoss, kleiner wurde, so sprangen die Kohlentheilchen, die bier, wie bei allen Koblenstoff haltigen Flüssigkeiten sich aus der Verbindung ausscheiden und zurückbleiben¹⁾), nach verschiedenen Seiten aus ihm heraus auf die Schale. Man sah im Dunkeln gelblichweisse Sternchen auf rothem Grunde funkeln. Nicht immer zeigte sich diese Erscheinung in gleicher Schönheit; öfters mislang der Versuch gänzlich. Alkohol mit *ausserst* seinem Koblenpulver verunreinigt, zeigt sie schöner. Mit nur einigermassen grobem Pulver konnte sie nicht hervor gebracht werden. Wachs, Stearin, besonders aber Zucker welcher sich dabei stark aufblähte und endlich eine hohle Kohlenkugel zurückliess, lieferten dieselbe gleichfalls. Auch sieht man aus einem solchen Sphäroid die von van Kerkhoff besonders erwähnten »Eruptionskügelchen« — wie man sie füglich nennen könnte — mit bläulicher Farbe durch die helle Flamme empor steigen.

II. Da sich der Leidenfrost'sche Tropfen im Allgemeinen auf guten Wärmeleitern leicht darstellen lässt; so ist kaum zu erwähnen nothwendig, dass die Darstellung auch auf *Aluminium* gelingt.

Auf durch ein Knallgasgebläse erhitzter Kreide gelang mir die Erscheinung ebensowenig mit irgend einer Flüssigkeit, als auf rostigem Eisen, auf dem sie auch Leidenfrost²⁾

1) Boutigny, S. 28.

2) Joan. Gottlob Leidenfrost, *Med. D. et P. P. Univ. Duisburgensis, de Aquae Communis nonnullis qualitatibus tractatus. Duisburgi ad Rhenum 1756.*

nicht zu Stande brachte, oder auch erhitzer Holzkohle, während auf trockner kalter Holzkohle sich leicht ein kleines Tröpfchen erhält.

Schafhäutl¹⁾ brachte auf glühendem Sande kein Sphäroid zu Stande. Meine Versuche mit Wasser gelangen gleichfalls nicht. Vielnehr zertheilte es sich, wenn die aufgegossene Menge einigermaßen gross war, in einzelne Tropfen, die, in der Mitte einen Kegel stehen lassend, sich rings um denselben einwühltten und den Sand vulkanartig in die Höhe wirbelten. Ein Aethertropfen dagegen rollte auf sehr feinem sehr stark erhitzen Sande dahin und erhielt sich einige Zeit.

Pérouze²⁾ hat Sphäroide aus Wasser auf Terpentinöl dargestellt. Ebenso leicht gelingen solche aus verdünnter Schwefelsäure auf derselben Flüssigkeit, ferner aus Brom auf bis nahe zum Sieden erhitzen Wasser, aus Brom und Iod auf englischer Schwefelsäure, aus Schwefelkohlenstoff auf Wasser. Letztere wurden weiss; aus dem Innern stiegen Bläschen auf unter lebhafter Bewegung der Theile.

Die Flüssigkeit wird von diesen specifisch viel schwereren Sphäroiden stark eingebogen. Uebrigens kann diese Einbiegung nicht als Beweis gegen die Isolirung derselben gelten³⁾. Lässt sich eine solche doch auch dadurch hervorbringen, dass man auf dieselbe bläst; warum sollte der Dampf des Sphäroids nicht dasselbe bewirken können?

Auf bis nahe zum Sieden erhitzen Breinöl gelang die Erscheinung nicht mit Brom, viel weniger noch mit Iod. Sie sanken augenblicklich unter.

Was das Darstellen von Sphäroiden aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst betrifft; so gelingt dies mit Seifenwasser besser, als mit reinem Wasser. Fette Oele geben sie bei gelinder Erwärmung sehr leicht.

Hieher dürften wohl auch, wenngleich nicht ganz rein, die Erscheinungen zu rechnen seyn, die sich beim Ausflie-

1) Dinglers polyt. Journal 71 S. 351.

2) Journ. de pharm. 1840, p. 779.

3) Phil. Mag. [4]10 p. 350; Arch. ph. nat. T. 31 p. 75.

sen eines Wasserstrahls auf eine nicht weit entfernte Fläche zeigen. Lässt man — etwa aus einer Pipette — den Strahl auf die Oberfläche eines Kochfläschenes fliessen, dass 3 bis 5 Linien von der Ausflussöffnung entfernt ist; so rundet er sich unten ab, und nur seine Axe steht mit der abschliessenden dünnen Wasserschicht in Berührung.

Ich erlaube mir, eine Uebersicht der Erscheinungen zu geben, die sich auf Russ darbieten.

1. b. Wasser bildet auf kaltem Russ (Lampenabsatz) einen Tropfen; dies ist bekannt.

2. Erhitzt man ihn vorher und gießt dann Wasser drauf, so zieht dieses auf. Sand und Lycopodium verhalten sich ebenso.

3. Russ, auf die Schale ausgerieben, lässt in der Regel keinen Tropfen zu Stande kommen.

4. a. Setzt man eine berufste Silber-, Platin-, oder Porcellanschale, in welcher sich ein Tropfen Wasser befindet, in eine Kältemischung; so gefriert letzterer auf und nimmt unten ganz die Form des Gefäßes an. Dasselbe gilt von Quecksilber¹). Unmittelbar vor dem Gefrieren zeigt das Wasser eine grosse Neigung, die Tropfengestalt zu verlassen und den Russ zu benetzen.

b. Erwärmst man langsam, so sieht man, wie das Sphäroid sich allmählich vom Boden loslässt und sich dann zu bewegen beginnt.

c. Erhitzt man rasch, so zerfällt es und schlüpft unter den Russ, nach der heißesten Stelle hin.

d. Erhitzt man sehr rasch, so nimmt es den Russ auf, indem es umher hüpfst und spritzt. Dann besteht es auf der so gereinigten Stelle ruhig fort²).

Buff führt als Beweis gegen die Isolirung des Sphäroids (auf heißer Unterlage) als Bedingung des Sphäoidalzustandes an, dass Wasser auf Russ dieselbe Form zeige. Es ist hier zwischen dem Sphäroid auf kalter und dem auf heißer Unterlage zu unterscheiden. Die Form haben beide

1) Boutigny S. 129.

2) Boutigny S. 139.

allerdings mit einander gemein, aber letzterem kommt noch eine weitere Eigenschaft zu, die ersteres nicht hat, nämlich die freie Bewegung. Was daher von jenem gilt, muß nicht auch von diesem gelten. Die Isolirung kann hier Bedingung seyn, während sie es dort nicht ist. Uebrigens sieht man es sehr deutlich, wie das Loslösen beim Erwärmen Stelle für Stelle vor sich geht.

Folgender, nebenbei noch anzuführender Versuch könnte übrigens gewissermaßen als Veranschaulichungsmittel dienen, um zu zeigen, wie wenig es bedarf, um der Cohäsion das Uebergewicht über die Adhäsion zu verschaffen. Gießt man einen Tropfen Wasser auf Lycopodium, das auf einer Stelle einer sonst reinen und möglichst glatten Schiefertafel liegt, lässt dann diesen Tropfen von demselben herunter rollen, so kann man ihn auf der Tafel durch Blasen oder durch Bewegen mittelst einer Federfahne oft so lange erhalten, daß man die Lycopodiumhülle kaum noch sieht. Sobald er aber irgendwo still steht oder diese Hülle sich an einer Stelle vollständig abgerieben hat, zerfällt er.

III. Durch Person's¹⁾) Versuche ist festgestellt, daß die strahlende Wärme der heißen Unterlage bei dem L. Phänomen eine untergeordnete Rolle spielt. Um nun das Verhältnis zwischen Leitungs- und Strahlungs-Vermögen derselben und der Leichtigkeit der Darstellung des Sphäroids näher zu untersuchen, habe ich Schalen aus verschiedenen Metallen auf Oel gestellt. Ein in diesem eingesenktes Thermometer gab die jedesmalige Temperatur an, bei welcher ein von einer und derselben Höhe, aus derselben, etwa gleich hoch gefüllten Glasmöhre herabfallender Aethertropfen von derselben Temperatur gerade noch in Sphäroidzustand überging. Ich erhielt die Zahlen der zweiten und dritten Column in der folgenden Tabelle als Mittel von je drei Beobachtungen. In der vierten Column oberhalb des Querstrichs stehen die von Wiedemann und Franz für die Wärmeleitungsfähigkeit der betreffenden Metalle angegebenen Zahlen. Unterhalb desselben sind die

1) *Compt. rend.* 15, 492; 32, 462.

Temperaturen angegeben, bei welchen ein Aethersphäroid noch auf Wasser, Öl und Quecksilber besteht. Obschon die beiden ersten Flüssigkeiten die Wärme viel schlechter leiten, als die Metalle, so besteht das Sphäroid bei einer viel niedrigeren Temperatur auf ihnen, als selbst auf Silber.

	Wärmeleitfähigkeit		
Silber	78° C.	—	100
Kupfer	86	—	73,6
Platin	96	—	8,4
Zink	108—109	116	19
Zinn	117	—	14,5
Eisen	127—128	140	11,9
gehämmt, 3" dick	Blei	130	134
gegossen, 1" dick	Uhrglas	150	—
	Porcellan	210	—
	nach Buff		
Wasser	50	50	
Brennöl	60	66	
Quecksilber	170 (etwa)	—	

Wenn man die Zahlen der zweiten Column mit denen der vierten vergleicht, so findet man, das Platin ausgenommen, Uebereinstimmung in der Reihenfolge, obgleich sie nicht in demselben Verhältniss zu- und abnehmen. Zur Strahlungsfähigkeit stehen sie dagegen in keinerlei Beziehung. Diese Zahlen bestätigen also Marchand's Behauptung¹⁾, dass nämlich der Versuch um so leichter gelinge, auf einem je besseren Wärmeleiter derselbe angestellt werde.

Die oberhalb des Querstrichs angeführten Zahlen können aber auf relative Gültigkeit nicht geradezu Anspruch machen, weil die Schalen nicht gleiche Grösse hatten. Die Silberschale war halbkugelförmig, von 126^{mm} Durchmesser, die Dicke ihrer Wände nahezu 2^{mm}; die Kupferschale 10^{mm} hoch von 30^{mm} Durchmesser, die Platinsschale halbkugelförmig von 74^{mm} Durchmesser, die übrigen waren flach. Dass

1) Journ. für pract. Chem. von Erdmann und Marchand Bd. 13, S. 137.

aber besonders die Höhe von Einfluss zu seyn scheint, beweist Folgendes. Auf einem flachen Kupfertiegel zerfiel das Sphäroid schon bei 104° C. (in der Kupferschale erst bei 86°), in einem Probergläschen erst bei 130° (auf dem Uhrglas dagegen schon bei 150°). Als ich einen Trichter auf Wasser und ebenso auf Oel stülpte und den Aether-tropfen von oben aus einer eingeschobenen Glasröhre auf-fallen ließ, so bestand er auf ersterem noch bei 38° , auf letzterem noch bei 42 bis 43° (Siedepunkt des Aethers $37^{\circ},8$). Freilich war der Aether innerhalb des Trichters vor dem Herabfallen auch etwas heißer geworden, was auch von günstigem Einfluss war.

Demnach wären bei obigen Bestimmungen Silber, Platin und Kupfer im Vortheil gegen die übrigen Unterlagen. Doch dürfte das Sphäroid auf dem flachen Kupfertiegel beweisen, dass gleiche Gröfse mit den übrigen Schalen die Reihenfolge nicht ändern würde. — Die Dicke der Unterlage scheint, nach dem Verhalten des Bleis zu schliessen, weniger von Einfluss auf die Temperaturgränze.

Die Zahlen der dritten Columne oberhalb des Strichs zeigen, inwieweit die rauhe Oberfläche nachtheilig wirkt.

IV. Was die chemische Wirkung des Sphäroids auf seine Unterlage betrifft, so scheint mir, wie schon angedeutet, der Unterschied zwischen der des Sphäroids selbst und der seines Dampfes bis jetzt nicht genug hervorgehoben worden zu seyn. Dass das Sphäroid selbst nicht chemisch auf die Unterlage einwirkt, ist durch Church's Versuche¹⁾ hinlänglich erwiesen. Der Zwischenraum, auf den er dar-aus schliesst, muss jedenfalls gröfser seyn, als die Entfernung, bis zu welcher die chemische Anziehung wirkt. Von einer periodischen Berührung²⁾ kann also auch nicht die Rede seyn. Dies versteht sich anderseits eigentlich von selbst; steht einmal fest, dass zwischen dem Sphäroid und der heißen Unterlage sich Dampf entwickelt, so muss diese Dampfentwickelung bei jeder Annäherung des Sphäroids leb-

1) *Phil. Mag.* [4] 7, 275.

2) *Liebig's Jahresbericht* 7, 4.

hafter werden; und in dem Augenblicke, wo diese Berührung stattfinden sollte, würde sich, wenn selbst aller Dampf verdrängt werden könnte, plötzlich eine neue Dampfschicht entwickeln und dieselbe verhindern.

In Bezug auf den Tropfen aus, mit Säure versetztem, Aether auf Lakmuswasser (in Church's Versuchen) ist zu bemerken, dass von zwei Flüssigkeiten in einem solchen Tropfen bekanntlich die flüchtigere zuerst und vorzüglich verdampft. Da nun das Sphäroid auf einer Flüssigkeit nie vollständig verdampft, sondern immer bald zerfällt; da ferner dasselbe nicht eigentlich auf der Flüssigkeit selbst, sondern auf der unmittelbar auf ihr aufliegenden eben entwickelten Dampfschicht hinrollt, so kommt, so lange es besteht, weder die Säure noch ihr Dampf mit dem Lakmus der Flüssigkeit in Berührung. Es kann also dieser Versuch nicht etwa als Gegenbeweis gegen die sogleich zu entwickelnde Behauptung, dass der Dampf des Sphäroids chemisch auf die Unterlage wirke, aufgeführt werden. Indes glaube ich bemerk zu haben, dass, namentlich wenn das Lakmuswasser stark erhitzt ist, das Aethersäuresphäroid *selbst* sich etwas röthet, was weiter unten seine Erklärung finde.

Boutigny bemüht sich gleichfalls, die Abwesenheit der chemischen Wirkung des Sphäroids auf seine Unterlage nachzuweisen. Allein er wählt lauter Substanzen, bei welchen sich gar nicht streng unterscheiden lässt, was dem Sphäroid und was dem Dampf zuzuschreiben ist; daher denn das Unbestimme und anscheinend öfters Widersprechende in seinen Resultaten, die überdiess einer Prüfung zu unterwerfen sind.

Im 31. Versuche greift ein Sphäroid aus Salpetersäure Silber nicht an; die von ihm bedeckt gewesenen Stellen erscheinen aber im Dunkeln röther als die andern und nach dem Erkalten rauh; grössere Sphäroide enthalten zuweilen Spuren von Silber in Folge der Einwirkung des Dampfes. Auf meiner mit dem Rande senkrecht aufgestellten Silberschale stellte ich ein etwas grösseres Sphäroid aus kalter, sodann auch — damit nicht etwa beim Eingießen eine Be-

rührung stattfinden könne, was gar zu leicht durch kälte Flüssigkeit veranlaßt wird — aus heißer Salpetersäure dar. Nachdem es einige Zeit auf derselben Stelle verweilt hatte, ließ ich es über den heißen glatten Rand in Salzsäure fallen; der Niederschlag zeigte nicht »zuweilen«, sondern immer auf bei Weitem mehr als auf »Spuren« von Silber. Die Stelle, über welcher sich das Sphäroid befunden hatte, erschien sehr deutlich angegriffen. Die von Boutigny angegebene Wirkung kleinerer in Bewegung versetzter Tropfen wird man demnach nicht der Reflexion der Wärme, sondern wie die der größern der Einwirkung des Dampfes zuzuschreiben haben; da, wie nachgewiesen ist, das Sphäroid selbst nicht auf die Unterlage wirkt.

Salzsäure greift das Silber gleichfalls an. In dem Sphäroid war aber solches nicht zu finden. — Kleine Sphäroide aus Schwefelkohlenstoff bezeichneten ihren Weg durch einen schwarzen Streifen.

Nach dem 32. Versuche Boutigny's greift Salpetersäure Kupfer nicht an. — Bei genauerer Beobachtung bemerkte man indessen meistens, daß das Metalloxyd sich für einen Augenblick dunkler bräunt, während das Sphäroid selbst sich färbt. Hält man Letzteres durch Berühren mit einem Glasstab fest, so wird beides sehr deutlich sichtbar. Nimmt man statt des Stabes eine enge Röhre, die etwas Salpetersäure enthält, so behält letztere ihre ursprüngliche Färbung bei, während die des Sphäroids immer intensiver blau wird. — Salzsäure zeigt eine noch viel deutlichere Wirkung: ich habe nie ein etwas größeres Salzsäuresphäroid auf einem Kupferblech dargestellt, ohne daß die Bahn desselben durch einen oxydfreien Streifen, der sich aber bald wieder oxydierte, bezeichnet worden wäre, während sich das Sphäroid selbst färbte. Wenn es sehr klein ist, so ist beides natürlich weniger bemerkbar. — Eine sehr hohe Temperatur ändert an diesen Erfolgen nichts.

Ammoniak im sphäroidalen Zustande ist nach Boutigny (33. Versuch) ohne Einwirkung auf Kupfer. Aber wenn man dasselbe mit kaltem Kupfer berührt oder ein

Theilchen Kupferoxyd hineinwirft, so nimmt es augenblicklich die den Chemikern so bekannte blaue Farbe an. Auffälliger Weise zieht er gar nicht in Betracht, dass, wie er im 81. Versuche selbst sagt, das Ammoniak, sobald die Flüssigkeit auf eine heiße Schale gegossen wird, sich sofort in Bläschen sammelt und nach oben entweicht. Es wäre zunächst zu untersuchen, ob nicht *alles* Gas diesen Weg nimmt und sonach nicht auf die Unterlage wirken kann. Ich habe nun eine flache gehörig geglättete Kupferschale *sehr stark* glühend gemacht, wobei sie sich selbstverständlich rasch oxydierte, alsdann wurde Ammoniakflüssigkeit hineingegossen, welche ein Sphäroid bildete; unter diesem stellte sich fast augenblicklich eine blanke Kupferfläche her. Gießt man dagegen reines Wasser ein, so ist von einer solchen Veränderung nichts zu bemerken: das Oxyd ist also nicht etwa auf mechanischem Wege entfernt worden. Man könnte leicht zu dieser letzten Ansicht verleitet werden, da sich in dem Sphäroid, namentlich wenn man um etwaige Berührung an der betreffenden Stelle zu vermeiden, die Tropfen an den Wänden der Schale herablaufen lässt, so häufig Kupferoxydtheilchen zeigen. — Das Ammoniak entweicht also auch nach unten und *reduciert bei genügend hoher Temperatur das Kupferoxyd*. Bei niedrigerer Temperatur scheint sich jedoch die vorher gebildete Oxydschicht ebenfalls etwas zu vermindern, was sich übrigens nicht leicht unterscheiden lässt, da ohnedies auch unter einem Sphäroid aus reinem Wasser die Oxydation unverbleibt, während sie in seiner Umgebung immer weiter vorschreitet.

Dass aber bei niedrigerer Temperatur jene blaue Färbung eintritt, ist sehr natürlich. Da nämlich Kupferoxyd-ammoniak sich beim Erhitzen zersetzt, so wird es sich in der Hitze (der Kupferschale) nicht bilden. Die Färbung tritt auch nicht ein, wenn man das Sphäroid mit etwas Säure versetzt, vorausgesetzt, dass es im Innern von losgelösten Oxydtheilchen vollständig frei sey. Ist dasselbe jedoch so klein geworden, dass der Dampf der nun sich ver-

flüchtigenden Säure auf die Unterlage gewirkt hat, und setzt man alsdann wieder Ammoniakflüssigkeit zu, so tritt sie selbstverständlich ein.

„Wenn man das Sphäroid mit einem kalten Kupferdraht berührt oder etwas Kupferoxyd hineinwirft, so tritt jene blaue Färbung ein.“ Nie habe ich aber die Kupferoxydtheilchen, die sich, von der heißen Schale selbst losgelöst in denselben sammelten, eine solche Färbung hervorrufen sehen. Es bleibt in diesem Falle vollständig farblos oder zeigt höchstens — und dies scheint bei sehr hoher Temperatur deutlicher hervorzutreten — beim Kleinerwerden einen blauen Schein. Setzt man aber ein Wenig einer Säure und dann wieder Ammoniak zu, so tritt die Bläumung augenblicklich ein. Der kalte Kupferdraht und das eingesetzte Kupferoxyd bringen den geringen Bedarf an Säure wohl in der Kohlensäure der Luft mit.

Es ist bei diesen Versuchen wohl zu beachten, dass das Ammoniak rasch entweicht, man also immer von Neuem solches zusetzen muss, wenn man sicher seyn will.

Einen schönen Beweis dafür, dass Kupferoxydammoniak wenn es sich im vorliegenden Falle bei momentaner Abkühlung gebildet hat, durch die Hitze der Schale im Augenblick der Entstehung wieder zersetzt wird, liefert wohl folgender Versuch, der mir allerdings nicht sehr häufig, aber häufig genug gelang, um mich vor Täuschungen sicher zu stellen. Ließ ich nämlich Ammoniakflüssigkeit in ein mit Salpetersäure versetztes Ammoniaksphäroid auf einer Kupferschale in grossen Tropfen herabfallen, so nahm das dabei entstehende Zischen manchmal einen heftig pfeifenden Charakter an, und im selben Augenblick sah ich einen Feuerfunken zwischen der Schale und dem heftig bewegten Tropfen hervorspringen. Die Kupferschale war wenig eingetieft, von 80^{mm} Durchmesser und durch eine gewöhnliche Gasflamme mit Bunsen'schem Brenner erhitzt.

Gewöhnlich aber bemerkte man, wenn man Ammoniakflüssigkeit auffallen lässt, besonders auf solche Stellen, die der entstehende Tropfen sogleich wieder verlassen muss, einen

blauen Anflug auf dem Oxyd der Kupferschale, der um so deutlicher hervortritt, je grösser der auffallende Tropfen ist, aber jedesmal bald wieder verschwindet. Man kann gleichfalls öfters einen solchen schwachen, blauen, gleich wieder verschwindenden Anflug bemerken, wenn man das, aus dem Sphäroid entweichende Gas nach der Schale hinbläst.

Während übrigens Boutigny darthut, dass Salpetersäure und Ammoniak nicht chemisch auf Kupfer wirken, führt er im 76. Versuche an, dass der Dampf des sphäroidalen Aethers eine erhitzte Kupferplatte desoxydiert. Davor kann man sich auch sehr leicht durch Wiederholung des Versuchs überzeugen. Jede andere organische Substanz, Alkohol, Steinöl, Kreosot, Zucker usw. thut desgleichen. Ferner sind die Spuren von auf der heißen Kupferplatte dahin rollenden Iod- und Brom-Sphäroiden sehr deutlich sichtbar.

Im 34. Versuche greift sehr verdünnte Schwefelsäure Eisen und Zink nicht an; im 21. dagegen thut es Wasser allein. Bei dem ersten berührt der Dampf der Säure die Unterlage nicht; bei dem letztern haben wir im Wesentlichen nichts anderes als Lavoisier's Methode der Darstellung von Wasserstoff: Wasserdampf wird in Berührung mit glühendem Eisen zersetzt.

Einige andere Versuche führen zu denselben Resultate wie die seither besprochenen. Auf geschmolzenes Blei, Rose'sches Metall usw. liess ich Tropfen von Salzsäure fallen. Sie rollten schnell herab; und ihr Weg wurde durch einen spiegelglatten, von Oxyd völlig reinen Streifen bezeichnet, vorausgesetzt, dass die Oxydschicht nicht zu dick war, in welchem Falle in der Regel sich kein Sphäroid bildete. Ich hielt nun den Tropfen durch ein Glasstäbchen fest. Das Chlorid sammelte sich ganz oder theilweise an der Peripherie der oxydfreien Scheibe unter dem Sphäroid und in seiner Umgebung, in welcher letzteren eine lebhafte Bewegung herrschte. An dem Glasstäbchen setzten sich zuweilen weisse Ringe ab.

Salpetersäure ließ in der Regel, indem sie sich zersetzte und aufzischte einen grauen Fleck zurück; die brachte ich ein Sphäroid zu Stande.

Das Resultat aus alle dem ist: *Der Dampf des Sphäroids wirkt chemisch auf die Unterlage; er nähert sich der selben dannach bis in den Wirkungskreis der chemischen Anziehung.*

Wo in den angeführten Fällen das Product dieser chemischen Einwirkung des Dampfes in der sphäroidalen Flüssigkeit löslich ist, findet man dasselbe ganz oder theilweise in dem Sphäroide selbst.

V. Es ist nun nach einer beondern Art der Einwirkung flüssiger Unterlagen auf das Sphäroid Erwähnung zu thun:

Die Temperatur des Sphäroids ist niedriger als die der Unterlage. Ist letztere eine Flüssigkeit; so muß sich ihr Dampf, da die Umgebung des ersten damit gesättigt ist, an diesem, wie an jedem anderen kälteren Körper, absetzen: Aether, Alkohol- und Wassersphäroide auf Quecksilber erscheinen bald mit derselben grauen Schicht überzogen, wie die Glasröhre, aus welcher sie geflossen. Ebenso sieht man einen Aethertropfen auf Oel, Thran oder auch Terpentinöl bei hoher Temperatur der Unterlage häufig von einer gelblichen Hülle umgeben. Es gelang' mir ferner kleine Sphäroide aus mit essigsaurem Baryt oder Chlorbarium versetztem Aether auf Schwefelsäure darzustellen. Sie wurden rasch weiß, trotzdem daß keine Berührung stattfinden konnte.

Diese Erscheinungen treten ein, auch wenn das Sphäroid noch so klein ist und sich noch so rasch bewegt, während ein Sphäroid aus Salpetersäure z. B. auf Silber oder Kupfer unter diesen Bedingungen oft kein Silber oder Kupfer enthält.

Daraus wäre nun erklärlich, daß das oben erwähnte Aethersäuresphäroid auf Lakmuswasser sich röthlich färbte, indem sich von dem Dampf etwa emporgerissene Lakmusteilchen mit demselben an dieses angelegt hätten.

Dieser Vorgang dürfte auch hauptsächlich mit Ursache seyn, warum einerseits Sphäroide sich auf flüssigen Unterlagen so leicht bilden, andererseits aber auch so bald wieder zerfallen. Indem sich nämlich der Dampf an dem Sphäroide condensirt und latente Wärme abgiebt, befördert er die Verdampfung desselben; indem aber die condensirte Flüssigkeit die Verdampfungsfähigkeit desselben herabdrückt, bewirkt sie das alsbaldige Zerfallen.

Ein weiterer Grund des leichtern Eintretens der Erscheinung auf flüssigen Unterlagen dürfte wohl der seyn, dass hier — den Dampf als Ursache der Isolirung angenommen (Siehe die folgende Nummer) — zwei Dampfschichten vorhanden sind: die des Sphäroids und die der Unterlage. Darnach möchte nun aber auch eine weitere Ursache leicht aufzufinden seyn, warum Sphäroide auf Flüssigkeiten und ganz besonders solche, die aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst bestehen auf welche obige erste Ueberlegung nicht anwendbar ist, sobald zerfallen: indem denselben nicht Wärme genug liefert werden kann zur Entwicklung des zum Bestehen nöthigen Dampfes.

VI. Da der Dampf des Sphäroids sich der Unterlage bis in den Wirkungskreis der chemischen Anziehung nähert, so kann die Abstossung der Wärme nicht auf grössere Entfernung wirken als die chemische Anziehung.

Da das Sphäroid weiter von der Unterlage entfernt ist als die chemische Anziehung wirkt; so erstreckt sich also auch die Abstossung der Wärme dieser Unterlage nicht bis zu dem Sphäroid.

Mithin kann die Erscheinung durch eine Abstossung der Wärme, sey es auf messbare — wie sie Perkins und Boutrigny annehmen — sey es auf nicht messbare Entfernung — denn eine solche kann es nur seyn, die nach Buff's Theorie die Adhäsion schwächt — nicht bedingt seyn, und nur die andererseits sehr begründete Ansicht, dass die der zwischen Sphäroid und Unterlage befindlichen Dampfschicht, welche ersteres von letzterer vollständig isolirt, ihr Bestehen verdanke, kann zu ihrer Erklärung dienen.

Es kann daher auch ein Sphäroid aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst und von gleicher Temperatur mit dieser dargestellt werden, trotzdem dass die Abstösung der Wärme zwischen beiden nicht grösser ist, als zwischen den Theilen der einen oder der andern.

VII. a. Die Bestimmung der Temperatur des Tröpfens ist auf mehrfache Weise versucht worden und hat zu weit auseinander gehenden Resultaten geführt¹⁾. Döbereiner²⁾ der zuerst eine Thermometerkugel unmittelbar in sphäroidales Wasser tauchte, fand eine Schwankung zwischen 99° und 101° C.; nach Buff³⁾ bewegt sich diese Schwankung innerhalb 5° R. und bleibt wenigstens 1° unter dem Siedepunkt; nach Marchand⁴⁾ steigt das Thermometer von Beginn des Versuches an von 82° bis 95°, endlich bis 100°. Laurent⁵⁾ fand nicht unter 95°, genauer aber 99° C. Person⁶⁾ giebt 84° als die untere und 100° als die obere Gränze an. Nach Boutigny⁷⁾ ist die Temperatur constant und beträgt für Wasser 96°,5 C.

Ich habe nun dieselbe ebenfalls direct durch das Thermometer zu bestimmen versucht. Das besonders zur Messung im Sphäroid selbst angewandte Instrument hat eine kleine Kugel, deren Durchmesser = 9^{mm} und unten ohne die gewöhnlich vorkommende Spitze ist. Die Scale befindet sich auf einer Messinglamelle, die bis in die Nähe der Kugel reicht, dieselbe aber nicht berührt. Nach oben übertritt sie die Röhre um 30^{mm}. Dieser obere Theil wurde bei dem Versuch in ein in verticaler, wie in horizontaler Richtung möglichst leicht verschiebbbares Gestell eingeklemmt.

1) Emsmann, Geschichte... S. 28 u. f.

2) Journ. für Chemie und Phys. v. Schweigger und Meinecke Bd. 29, S. 43—46. und Gilb. Ann. Bd. 12 (72) S. 211.

3) Liebig's Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 2, S. 220 u. ff.

4) Ebendaselbst Bd. 36 S. 296 und 279.

5) Gehler's phys. Wörterbuch (neue Bearb.) Art., VVärme Bd. 10, § 274

6) Compt. rend. T. 15, p. 492 und Pogg. Ann. Bd. 56 (133) S. 292 u. ff.

7) Boutigny S. 11.

Der Tropfen wurde erst in einer halbkugelförmigen Silberschale dargestellt, deren

innerer Durchmesser 126^{mm};

innere Tiefe 63^{mm},

Dicke der Wände 2^{mm} betrug.

Später aber bediente ich mich einer für diesen Zweck vortheilhafteren grossen ebenfalls halbkugelförmigen Kupferschale von folgenden Dimensionen:

Innerer Durchmesser = 140^{mm}

innere Tiefe = 70^{mm}

Wanddicke = 3^{mm,5}.

Zur Heizung gebrauchte ich vier Gaslampen und die sehr intensive (ebenfalls Gas-) Flamme eines Glasbläserthisches, welche je nach Bedürfniss abwechselnd oder alle zusammen wirkten. Ein Schirm von Eisenblech konzentrierte die Hitze unter der Schale und minderte zugleich die Wirkung derselben auf den Beobachter. Um möglichst grosse Sphäroide zu erhalten, goss ich kochendes Wasser in die Schale ein. Auf diese Weise gelang es mir einmal, einen Tropfen darzustellen, dessen Wassermasse, nachdem derselbe unter mächtiger Dampfentwickelung zerfallen war, noch über ein hessisches Pfund wog. Solche Massen zeigen an den abgerundeten Rändern grosse Zacken, die rasch hervorschießen und sich dann wieder ebenso rasch zurückziehen, so dass man hier nicht, wie bei kleineren Sphäroiden in Verlegenheit kommt, zu entscheiden, ob dieselben, einmal entstanden, in derselben Form fortbestehen oder ob sie in fortwährendem Entstehen und Vergehen begriffene Erscheinungen sind. Sehr häufig schleudern diese hervorschiesenden Zacken Wassertropfen aus, die dann auf der heißen Schale rasch zurück laufen und sich mit dem Tropfen wieder vereinigen. Die ganze Oberfläche zeigt bedeutende Erhöhungen und Vertiefungen; sie ist in lebhafter Bewegung, die man aber auch hier von der durch das Kochen veranlaßten sehr leicht unterscheiden kann. Dampfblasen durchheilen das Sphäroid in reichlicher Anzahl. Sehr häufig kann man zwei spiralförmig um einander gewundene

Babnen unterscheiden, auf welchen sich solche Blasen regelmäsig empor bewegen. Beim Entweichen springen sie — meist mehrere Fuß — in die Höhe, concentriren sich und fallen, eine parabolische Bahn beschreibend, als Wassertropfen wieder herab, beständig gefolgt von einem nebelartigen Schweif, der ihnen das Ansehen eines Kometen gibt. — Beim Durchbrechen der Oberfläche verursachen sie ein Knallen, dass bei der raschen Aufeinanderfolge, namentlich wenn die Schale verdeckt ist, sehr bedeutend wird. Wenn der Tropfen zerfällt entweder durch Zugießen von zuviel Wasser oder dadurch, dass man die Flammen entfernt, so verwandelt sich dieses Knallen, wenn man im ersten Falle fortwährend *kochendes* Wasser zugegossen hat, in ein dumpfes Gemurmel, andernfalls (wenn also Abkühlung die Ursache ist), in ein schreiendes Zischen. Dabei gerath der ganze Apparat in lebhafte Erschütterung. Das Wasser wallt mächtig auf und eine dicke Dunstsäule, gemischt mit emporgeschleudertem Wasser, steigt heftig empor. Es gehören wohl starke Nerven dazu, wenn der Vorgang, zum ersten Male ganz in der Nähe beobachtet, keinen beängstigenden Eindruck machen soll.

Stellt man nun in einen solchen Tropfen das Thermometer so, dass es etwa eine Linie von dem Boden der Schale entfernt ist, so zeigt es beständig eine Temperatur von 96 bis 98° C. Größere Schwankungen habe ich selten eintreten sehen. Das Entfernen von einer oder mehreren Flammen oder selbst der Gebläseflamme verursacht nur eine geringe Erniedrigung von höchstens 1 bis 2° C. Gießt man kaltes Wasser zu, so fällt die Quecksilbersäule um 3 und mehr, oft bis 6° C., steigt aber bald wieder, jedoch in der Regel nicht ganz so hoch als es vorher gestanden. Fischer und Esmann²⁾) fanden auf diese Weise 70 bis 100° C. Gießt man kochendes Wasser zu so steigt sie, fällt aber bald wieder, jedoch in der Regel nicht so tief, als sie vorher gestanden, vorausgesetzt, dass das vorher eingegossene Wasser nicht von so hoher Temperatur war.

²⁾ Esmann, Programm S. 29.

ratur war. Bei dem Eingießen von kaltem Wasser muss man, wie schon bemerkt, sehr vorsichtig seyn, da man sobald die eingegossene Wassermasse nur einigermaßen gross ist, ein Zischen bemerkt, welches sich leicht fortsetzt und das Zerfallen des Sphäroids zur Folge haben kann.

Man ersieht hieraus, dass die Temperatur des eingegossenen Wassers zwar immer von Einfluss auf die Temperatur des Tropfens ist, dass dieser Einfluss aber in bedeutendem Maasse nur in den ersten Augenblicken hervortritt.

Lässt man nun, indem man das Thermometer unverrückt stehen lässt; dass Sphäroid kleiner werden, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass ersteres zu fallen beginnt: es fällt bis etwa 90°, und noch tiefer unter Umständen; alsdann steigt es wieder ein Wenig, bis endlich die Kugel theilweise von Wasser frei wird, wo dann die Beobachtung aufhören muss.

Stellt man nun wieder einen grossen Tropfen dar und stellt das Thermometer so hinein, dass die Kugel sich in einiger Entfernung von der Oberfläche des sphäroidalen Wassers befindet, so zeigt es ungefähr die Temperatur an, die es vorhin unter sonst gleichen Umständen unmittelbar vor dem Austritt der Kugel aus dem kleiner gewordenen Sphäroid gezeigt hat. Senkt man es nach und nach der gestalt, dass die Kugel immer etwa dieselbe Entfernung gegen die Oberfläche desselben beibehält; so verändert sich sein Stand nicht. Der Einfluss der grössern oder geringeren Erwärmung der Schale zeigt sich aber hier viel bedeutender als unten: je stärker die Hitze, desto mehr nähert sich die Temperatur im obern Theile der im untern Theile des Sphäroids, ohne ihr jedoch je gleich zu kommen; umgekehrt je geringer die Erhitzung, desto grösser ist die Temperaturdifferenz zwischen oben und unten.

Rückt man nun das Thermometer in einem grossen Tropfen senkrecht auf und ab, so sinkt es um so mehr, je mehr man es erhebt, bis es gegen die Oberfläche hin wieder wenig steigt. Je grösser der Tropfen wird, desto geringer ist dieser Unterschied der Temperatur zwischen oben und

in der Mitte; und dies darfthe beweisen, dass der kleine Ueberschuss der Oberfläche hauptsächlich durch die von den Wänden ausgehenden Wärmestrahlen verursacht wird. Ich habe ihn in der Silberschale deutlicher hervortreten sehen, als in der Kupferschale.

Senkt man die Kugel unter die oben angegebene Entfernung von dem Boden hinab, so steigt es weiter auf 100°. Döbereiner beobachtete bekanntlich, wenn dieselbe den Boden des Tiegels berührte, ein Steigen bis 116, ja bis 140° C. Bei meinen Versuchen ging es jedoch nie so weit.

Bewegt man das Thermometer in wagerechter Richtung hin und her bei irgend einer senkrechten Entfernung vom Boden, so beobachtet man ein Steigen desselben gegen die Wände, ein Sinken gegen die Mitte der Schale hin.

An jedem Punkte aber bleibt unter sonst gleichen Umständen die Temperatur dieselbe, vorausgesetzt, dass das Thermometer in genügender Entfernung von der Oberfläche sich befindet oder verhältnissmässig mit der Senkung und Hebung der Oberfläche ab- und aufsteige.

Aus diesen Angaben erklärt sich nun, wie sehr verschieden man die Temperatur finden kann, je nachdem man die relative Stellung der Thermometerkugel gegen Ober-, Unter- und Seitenfläche ändert. Es erklärt sich ferner, dass, da eine verhältnissmässig geringe Menge kalten Wassers eine so bedeutende Depression derselben bewirkt, man, im Falle das Sphäroid aus kaltem Wasser dargestellt wurde, dieselbe anders finden muss, wenn man Anfangs, anders, wenn man nach einiger Zeit misst. Es erklärt sich weiter, dass sie selbst nach längerem Bestehen des Sphäroids je nach der Temperatur des zur Darstellung verwendeten Wassers etwas verschieden seyn muss. Ferner ist klar, dass selbst die Grösse der Thermometerkugel von Einfluss auf die Angaben seyn muss, da auf jeden ihrer einzelnen Punkte eine andere Temperatur wirkt.

Alles dies gilt mehr oder weniger von jedem andern Bestimmungsmittel und es lässt sich wohl deuten, wie so

weit auseinander gehende und trotzdem richtige Resultate entstanden seyn mögen.

Wenn man die Launpen unter der Schale weguimmt, oder soviel Wasser zusetzt, daß das Sphäroid zum Zerfallen kommt, so nimmt das Thermometer, gleichgültig, wo es sich befindet und welche Temperatur es vorher anzeigte, eine mittlere Stellung von etwa 96 bis 98° C. an, die es in der Regel so lange beibehält, bis der Tropfen vollständig zerfallen ist. Dann steigt es, wenn, was fast immer der Fall, die Temperatur der Schale noch hoch genug ist, auf 100° und siedet ruhig weiter. Dieses ist der Moment, den **Boutigny** erfaßt hat¹⁾; und dadurch kam er zu der nicht statthaften Annahme einer von der Temperatur des Gefäßes und allen äußern Umständen unabhängigen Constanze der Temperatur.

Von Kramer und Belli haben im Jahre 1844 gefunden²⁾, daß die Temperatur des sphäroidalen Wassertropfens rasch bis zum Siedepunkt und darüber stieg, wenn der Tiegel, in welchem er sich befand, mit einem Glimmerplättchen verdeckt wurde. Dies bestätigte sich bei meinen grossen Tropfen vollständig. Sobald ich die Kupferschale durch eine in der Mitte mit einer 1 Zoll grossen Oeffnung für das Thermometer versehene Messingscheibe verdeckte, stieg letzteres rasch in allen Theilen des Sphäroids — namentlich oben — oft bis 101 und 102° C. Dass aber der vermehrte Druck hiervon nicht Ursache seyn kann, wie **Boutigny**³⁾ vermutet, davon kann man sich, wenn die grosse Oeffnung der ohnehin nicht genau aufschließenden Messingscheibe nicht genügt, leicht überzeugen, indem man die Scheibe nur sehr nahe bringt: auch dann steigt die Temperatur, obschon der wenige Dampf ohne Hindernis entweichen kann. Verschließt man dagegen alles sehr genau (jedoch nicht dampfdicht) so ist keine Hebung derselben

1) **Boutigny** S. 9.

2) *Giornale dell' Istituto Lombardo di Scienze, Lettere ed Arti, e Biblioteca Italiana* p. 236.

3) **Boutigny** S. 13.

zu bemerken. Stellt man dieselben Versuche mit gewöhnlichem siedendem Wasser an, so bemerkt man gleichfalls keine Aenderung.

Die oben angegebene Wirkung erleidet in keiner Weise eine Veränderung, wenn man die Scheibe auf der Unterfläche beruft, so dass an eine Wirkung der Strahlung wohl auch nicht zu denken ist.

b) Buff hat beobachtet, dass ein Thermometer über einem 1 Zoll hohen Sphäroïde in einem glühenden Silbergefäß nicht über 75° , in einem Plattingefäß hingegen über 125° C. stieg.

Bei meinen Versuchen mit der Silber- und der Kupferschale stellte sich folgendes heraus: Ein benetztes Thermometer stieg über einem etwa 1 Zoll hohen Tropfen nicht über 70° C. selbst bei der stärksten Hitze nicht. Wenn dagegen die Kugel vollständig trocken war, so stieg es bis etwa 120° C. und langsam weiter. Zeigte sich aber ein auch nur einen Nadelknopf groszes Wassertröpfchen an der Kugel, so sank die Quecksilbersäule rasch um mehrere Grade. Hat aber ein Tropfen die angegebene Höhe, so ist schon die grösste Achtsamkeit nothwendig; denn gar zu leicht wird dann die Kugel von Wasser bespritzt.

Verdeckt man die Schale mit einer Messingscheibe, so steigt ein nasses Thermometer über dem Sphäroïd langsam bis 100 , 120 , 130° C. und weiter; so dass das Thermometer nicht mehr ausreicht und schnell entfernt werden muss. Boutigny machte bekanntlich diese Beobachtung¹⁾ schon an einem kleinen Wassertropfen in einem kugelförmigen kupfernen Ballon.

Lässt man den Tropfen durch Entfernen der Lampen zerfallen, so geht die Quecksilbersäule in all diesen Fällen alsbald auf 100° C. vor oder zurück.

Boutigny führt S. 29 und 144 an, dass salpetersaures Ammoniak im Sphäroïdalzustande sich nicht entzündet, sondern sich trotz der Hitze des Tiegels ohne Feuerscheinung zersetzt. Dies ist ein Beweis von langsamer Erwärmung.

1) Boutigny S. 22.

mung und führt einfach zu dem Schlusse, dass die Temperatur von der Unterfläche des Sphäroïds zur Oberfläche des glühenden Tiegels allmälich zunimmt.

Während man bei der Feuerprobe die Hand in flüssiges Eisen tauchen kann, wird der Dampf des sphäroïdalen Wassers von dem glühendem Metalle zersetzt. Diese That-sachen führen zu demselben — übrigens wohl nicht anders zu erwartenden — Resultate.

c) Wenn man Person's Manometerversuch¹⁾ wiederholt; so findet man, dass derselbe sich auch bei sehr grossen Sphäroïden vollkommen bestätigt. Wenn er aber behauptet, dass bei niedriger Temperatur die atmosphärische Luft dieselben tragen helfe, so wird ein einfacher Versuch darthun, dass die Luft nie zwischen den Tropfen und seine Unterlage tritt. Stellt man nämlich ein Wassersphäroïd auf einer flachen Kupferschale dar, die man vorher vollständig von allem Oxyd gereinigt hat, lässt man dann die Temperatur so niedrig als immer möglich werden, so wird die ganze Umgebung dieses Sphäroïds sich allmälich oxydiren; die Stelle unter demselben bleibt blank, auch wenn man dasselbe stundenlang erhielte; im Maafse, als es kleiner wird, laufen die freiwerdenden Stellen an. Dasselbe fand ich bei meiner grossen Kupferschale.

Man wird vielleicht zu vermuthen geneigt seyn, dass wenn beim Verdecken der Schale die Temperatur des Sphäroïds und besonders des Dampfes sich steigert, auch das Manometer einen höhern Druck anzeigen müsse. Allein ich habe nie eine Aenderung im Stande desselben wahrnehmen können, so oft ich auch den Versuch wiederholte.

d) Betrachtet man nun die Resultate dieser Versuche zunächst in Bezug auf die Temperatur des Tropfens selbst; so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass dieselbe in der untersten Schicht den Siedepunkt erreicht, dass aber schon in der dieser nächsten Schicht dieselbe um Etwas niedriger ist, welche Abnahme in concentrischen halbkugelförmigen

1) *Compt. rend.* T. 31, p. 890.

2) *Compt. rend.* T. 15, p. 492.

Schichten fortgesetzt zu denken seyn wird und zwar so, dass in diesen einzelnen Schichten die Temperatur wieder nach oben geringer ist als an der Stelle der grössten Erhitzung. Es versteht sich nun von selbst, dass das in den unteren Theilen am meisten erhitze Wasser in die Höhe steigen muss und zwar zunächst an den heissten Stellen, also an den Seiten, und dass dafür das obere kältere Wasser herabsinkt, um wieder eine höhere Temperatur anzunehmen. Daraus ergiebt sich, dass kaltes Wasser und selbst Eis, Wachs etc. in eine glühende Schale gebracht, sich sehr rasch erwärmen müssen. Der Grund davon, sagt Boutigny S. 128 mit wenig Berechtigung, ist nicht einzusehen und wird vielleicht immer verborgen bleiben.

Wie erklärt sich nun die rasche Steigerung der Temperatur, wenn die Schale verdeckt wird? Der auf der Oberfläche dieser letztern überhitzte Dampf steigt über das Sphäroid empor und wird, so lange sie offen ist, oben gleich — auf etwa 120° C. — abgekühlt. Sobald nun, wenn auch nur unvollständig, verdeckt wird, kann diese Abkühlung nicht mehr in gleichem Maafse stattfinden; daher steigt die Quecksilbersäule, deren Kugel sich oberhalb des Sphäroids befindet, so sehr rasch in die Höhe und die verdeckende Messingscheibe wird so rasch erhitzt, dass man auf ihrer Außenfläche bald ebenfalls Leidenfrost'sche Tropfen darstellen kann. Diese Hitze muss unmittelbar auf die Oberfläche des Tropfens wirken, deren Temperatur sich steigert. Indem nun dieses höher erwärmt, aber im Vergleich zu dem an der Uuterfläche immer noch kältere Wasser hinabsinkt, wird ihm durch den unteren Dampf dieselbe Wärmemenge zugeleitet, wie vorher; die Temperatur muss auch unten steigen und so eine Hebung derselben im ganzen Sphäroide sich ergeben, ohne dass die Circulation in ihm unterbrochen oder die Spannkraft des Dampfes erhöht wird.

Trotzdem aber, dass so das Wasser selbst über den Siedepunkt erhitzt wird, kann es im Innern des Tropfens doch nicht sieden, weil die zur Dampfbildung nötige La-

tente Wärme fehlt. Die Wärme die der zwischen Tropfen und Schale befindliche Dampf zuleitet, wird, insoweit sie zur Bildung neuen Dampfes verwendet werden kann, sogleich an der Unterfläche gebunden; so löst sich eine Dampfschicht nach der andern los; indem sie sich loslässt und von der unmittelbar darnach entstehenden gleichsam fortgeschoben wird, muß sie die zur Bildung der letztern nothwendige Wärme zuleiten; in den Tropfen selbst aber gelangt nur der Ueberschuß, der, wenn er als latente Wärme in Dampf übergehen könnte, an der äußersten Schicht zur Dampfentwicklung verwendet worden wäre.

Wenn das Sphäroid zu zerfallen beginnt, so kommen zunächst einzelne Theile desselben mit der Schale in Berührung, empfangen unmittelbar eine große Wärmemenge; es entwickeln sich heftig neue Dampfmassen, die diese Theile abwechselnd wieder empor schleudern, in rascher Aufeinanderfolge das Sphäroid durchheilen, die ohnedies heftiger bewegten Theile rasch mischen, so daß im ganzen Tropfen eine gleichmäßige Vertheilung der Temperatur stattfindet, ohne daß eine Erhöhung derselben eintreten könnte, da zunächst alle unmittelbar zugeführte Wärme zur Dampfentwicklung verwendet wird.

VII. Perkins hat bekanntlich beobachtet ¹⁾), daß aus der Oeffnung, die sich am Boden eines Kessels befand, in welchen sich ein Leidenfrost'scher Tropfen gebildet hatte, kein — (oder nur wenig?) Dampf entwich und daraus den Schluss gezogen, daß die Wärme eine abstossende Kraft auf messbare Entfernung besitze. Diese Ansicht vertheidigt auch Boutigny. Buff²⁾ hat durch einen sinnreichen Versuch nachgewiesen, daß die Beobachtung richtig, der Schluss falsch, die Erscheinung aber dem Leidenfrost'schen Phänomen eigenbürtig sey. Er erklärt sie dadurch, daß der Dampf vermöge seiner Leichtigkeit nach oben entweichen müsse. Stellt man nun aber einen Leidenfrost'schen Tropfen aus Alkohol, den man mit etwas Strontianlösung ver-

1) Ann. de chim. et phys. 26, 435.

2) Ann. der Chemie, Bd. 2, S. 220 u. f.

setzen kann, auf einem stark erhitzen Drahtnetz dar und zieht alsdann die Flamme weg, so erscheint das den Tropfen umgebende Lichtellipsoid unterhalb des Netzes ausge-dehnter als oberhalb desselben. Warum steigen hier die Dämpfe nicht nach oben? Stellt man dagegen einen solchen Tropfen in einer engen tiefen Schale dar, deren Boden durchlöchert ist, so sieht man unten nur ein schwaches Lichtellipsoid. Der Sachverhalt scheint mir folgender zu spyn:

Zunächst ist das Sphäroid von der Unterlage überall durch eine Dampfschicht getrennt, deren Dampf sich an den einzelnen Punkten des ersten entwickelt. An den Wänden einer tiefen Schale hat nun jeder Theil dieser Schicht eine etwas geringere Spannkraft, als der unmittelbar unter ihm liegende; da jeder weiter unten liegende Theil einer höhern Wassersäule das Gleichgewicht hält als der weiter oben liegende. Jener übt also auf diesen einen geringen Druck nach oben aus. Ist nun ferner diese Unterlage nicht ein allenthalben durchlöcherter Körper wie ein Drahtnetz, so findet außerdem auf jene Dampfschicht Fournet's Erklärung der Bergwinde vollkommen Anwendung. Der untere Dampf hat die Tendenz, nach der Richtung zu entweichen, wo er den geringsten Widerstand findet, wo also der obere ebenfalls erwärme Dampf schon vorher emporgestiegen ist. Dieses findet auf enge, tiefe Schalen eine vollkommnere Anwendung als auf flache, daher sich in ersteren die Eruptionsform viel schwieriger bildet, das Sphäroid aber in viel heftigere Bewegung gerath, als in flachen.

Ist dieses Sphäroid aber gross, so kann auch in einer tiefen Schale nicht aller Dampf auf diesem Wege entweichen. Er wird sich an den tiefen Stellen ansammeln, dort das Sphäroid nach oben einbiegen und durch das seitlich ihm umgebende Wasser einen Ueberschufs an Spannkraft erlangen, mit welchem er die betreffende Stelle durchbricht; die Schwankungen am Manometer stimmen damit überein.

Denken wir nun weiter, um den allgemeinsten Fall zu

nehmen, ein Sphäroid in einem oben verschlossenen, unten mit einer Oeffnung versehenen Kessel, in welchem der obere Dampf eine Spannkraft von 20 Atmosphären erreicht hat, so wird die Spannung des Dampfes auf dem Boden der Schale einem Druck von 20 Atmosphären plus dem Gewichte einer Wassersäule von der Höhe des Sphäroids gleichkommen. Er würde also ohne die Oeffnung mit einer Spannung, die dem Gewichte der Wassersäule entspricht, nach oben entweichen. An der Stelle aber, wo die Oeffnung ist, entweicht er durch diese. Das Wasser des Tropfens ist nun an dieser Stelle nicht mehr unterstützt und sinkt in die Oeffnung herab. Dafs dies wirklich geschieht, lehrt einfach der Anblick eines Sphäroids auf einem Drahtnetz. Auf diese in die Oeffnung herabgesunkene Wasserfläche wirkt nun von oben ein Druck von 20 Atmosphären plus dem Gewichte der ganzen Wassersäule, von den Seiten ein solcher von 20 Atmosphären plus dem Gewichte der Wassersäule, wovon aber die Zugkraft zwischen Sphäroid und Unterlage nach oben abzuziehen ist. Es ist also gewiß kein Grund vorhanden, warum anderer Dampf als der unmittelbar an der vor der Oeffnung befindlichen Wasserfläche sich entwickelnde entweiche.

VIII. Ich komme nun zu einer Reihe von Erscheinungen, deren Untersuchung viel Geduld erfordert: nämlich zur Bewegung des Sphäroids, wie sie sich allmählich entwickelt, wenn man dasselbe auf Russ darstellt und dann erhitzt. Es hält hierbei schwer die goldene Mittelstrasse einzuhalten. Erwärmt man zu schnell, so spritzt das Sphäroid, wie schon angeführt, auf und man muß aufs Neue auffangen, die Schale zu reinigen und dann wieder zu berussen, was immer zeitraubend ist. Erwärmt man zu langsam, so vertrocknet der Tropfen, ehe die Bewegung beginnt. Gelingt es aber, das richtige Maaf einzuhalten, so stellen sich die Erscheinungen doch nicht häufig in voller Reinheit her. Ich habe zu diesen Versuchen meine Silberschale sorgfältig berusst und sie dann so aufgestellt, daß der Rand nahezu senkrecht, der obere Theil gegen den

unteren aber etwas zurück stand. Als dann brachte ich so viel Wasser darauf, daß der gebildete Tropfen etwa $\frac{1}{2}$ Zoll in horizontalen Durchmesser hatte. Er befand sich — nach der Art der Aufstellung der Schale — ziemlich weit im Innern derselben; ich erwärme nun den Theil der Schale der gegen den Rand hin frei war, von unten mit einer Gaslampe. Der der Flamme nächste Theil des Tropfens löste sich nun, wie schon angedeutet, von dem Rufe ab. Diese Trennung ging weiter bis etwas über die Hälfte. Als dann brach der ganze Tropfen plötzlich los und bewegte sich gegen die Rückwand der Schale, von da wieder gegen den Rand bis in die Nähe der Flamme, dann wieder zurück usw. Dabei belegte sich die Oberfläche mit abgelösten Rusetheilchen. Stand die Flamme mehr auf der Seite, so verwandelte sich diese oscillatorische Bewegung in eine elliptische. Stellte ich derselben eine zweite gegenüber, so konnte durch Hin- und Herrücken die Stelle ermittelt werden, bei welcher die Bewegung des Tropfens wieder eine oscillatorische wurde. War sie aber elliptisch, so bewegte sich der ganze Tropfen zugleich um eine durch seinen Mittelpunkt gedachte verticale Axe. Diese letztere Bewegung konnte nur sehr selten ganz vermieden werden.

Wenn der Tropfen kleiner und zugleich die Schale vorn heißer wurde, welches letztere ich häufig durch Anbringen von zwei Flammen an derselben Stelle beschleunigte, so wurde die oscillatorische Bewegung kleiner; zugleich wurde an den an dem Tropfen hängenden Rusetheilchen eine Rotation der Wassertheilchen um eine horizontale Axe immer mehr sichtbar. Diese Rotation ging immer so vor sich, daß die Strömung an dem der Flamme zugekehrten Theile auf-, an dem ihr abgewendeten abwärts stieg. Je rascher sie wurde, desto mehr entfernten sich die Kohlentheilchen von dem Äquator des Tropfens und sammelten sich an seinen Polen an, die nach und nach als feste vorstehende schwarze Punkte erschienen. Die Geschwindigkeit der Rotation nahm aber in der Regel in dem Maße zu, als der Tropfen kleiner wurde.

Oft zeigte sich diese Bewegung der Theile schon, ehe der ganze Tropfen sich von seiner ersten Stelle los trennte. Es wird nun keine Schwierigkeit haben, sich von diesen drei Arten der Bewegung Rechenschaft zu geben. Die erste einseitige Loslösung des Tropfens geschieht offenbar durch eine zwischen ihm und dem Rufs sich bildende Dampfschicht, bei deren Größerwerden ersterer sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegen muss, indem sich eine schiefe Dampfebene bildet, auf der er hinabrollt. An dem aufsteigenden Theile der Schale angekommen, muss er die eben eingeschlagene Richtung wieder in die entgegengesetzte umwandeln. Sich nun wieder gegen die heiße Stelle bewegend, entwickelt er auf der derselben zugekehrten Seite wieder mehr Dampf; daher er wieder zurück rollen muss, auch wenn der betreffende Theil der Schale ganz waagerecht steht, (allerdings vorausgesetzt, dass die Bewegung nicht heftig ist). Die erste, in der Erscheinung des Sphäroidalzustandes selbst liegende Ursache der Bewegung ist also eine schiefe Dampfebene, entstanden durch ungleichmäßige Erwärmung.

Die elliptische Bewegung entsteht — ebenso wie die Rotation um eine verticale Axe — durch den seitlichen Anstoß an die Schale.

Ebenso leicht erklärt sich die Rotation der Wassertheilchen um die horizontale Axe; die wärmore Flüssigkeit steigt, wie schon gesagt, an den wärmsten Stellen in die Höhe, die kältere sinkt an den kälteren hinab.

Interessant anzusehen sind die Oscillationen der horizontalen Axe — die häufig zu vollen Rotationen werden — wenn man die Lampe so stellt, dass eine elliptische Bewegung im Raume entsteht.

IX. Bekannt ist, dass, wenn man Kohlenstaub auf ein Sphäroid bringt, dieser auf der Oberfläche eine glanzlose Scheibe bildet, die sich aber nicht bis zum Rande erstreckt. Bei der Sternform bleiben die Zacken ebenfalls ganz frei. Bringt man Terpentinöl, Oel, Wallrath, Dammarharz etc. dar-

auf, so sieht man (die letztgenannten Körper schmelzen) dieselbe Erscheinung eintreten. Der Wasserdampf entweicht mit starkem Knallen, wobei oft kleine Sphäroidchen aus Wasser, von dem leichteren Stoff umgeben, abspringen. Bekannt ist ferner, dass, wenn das Sphäroid kleiner wird, und die Sternform aufhört, die aufgestreute Masse sich auch an den Rand begiebt und nach und nach die ganze Oberfläche überzieht. Hat man Damarharz oder besser Colophonium auf ein kleines Sphäroid gebracht und hebt es, nachdem die Masse geschmolzen, an einem Glassstab, an welchen es sich leicht anhängt, rasch in die Höhe, so sieht man unten einen sehr dünnen Ueberzug des Harzes über das Wasser, während er oben dick ist. Die Abgränzung zwischen beiden Theilen ist so scharf, dass man daraus auch an kleineren Sphäroiden die Tendenz, die leichtere Masse nach der Oberfläche hin und von der Unterfläche abzubewegen, noch deutlich erkennen kann. Hebt man aber langsam in die Höhe, so wird dieser Ueberzug ziemlich gleichmässig und man hat eine flüssige Kugel, umgeben von einer festen Hülle.

Bringt man Sand, Eisen- oder Messingfeilspäne in ein Sphäroid und erscheint dieses vollkommen rubig, so rotiren die Körner bekanntlich, sich hauptsächlich nach dem Rande hindrängend, in mannichfacher Richtung. Aehnliches kann man beobachten, wenn man eine schwerere unterscheidbare Flüssigkeit hinein bringt. Bringt man sehr vorsichtig mittelst einer Pipette Schwefelkohlenstoff in ein Sphäroid aus Wasser, das sich auf einer nicht stark erhitzten Unterlage befindet und sehr rubig ist, so schwebt er in der Mitte desselben umher und verdampft — rascher als das Wasser. Der Versuch gelang mir selten. Oester bleibt auch der Schwefelkohlenstoff, rings von Wasser umgeben, ganz rubig in der Mitte schwebend; ebenso sieht man vorsichtig in ein Alkoholsphäroid gebrachtes gefärbtes Wasser eine allenthalben von ersterem umgebene Kugel bilden; in diesem Falle verdampft aber natürlich der Alkohol zuerst, so dass zuletzt noch ein Wassersphäroid übrig bleibt.

Läßt man, nachdem man obige feste Körper eingebracht, die Flüssigkeit verdampfen und wendet diese Körper, wenn sie eben noch etwas feucht und zusammenhängend sind, vorsichtig aber rasch um, so sieht man die Unterfläche allemal in der Mitte tellerförmig eingebogen. Hat man Feilspäne angewandt, so sind sie am Rande matt gebräunt, während die Mitte noch metallfarben und glänzend ist. Stellt man ein etwas grösseres Sphäroid auf Russ dar und erwärmt langsam so, daß es an derselben Stelle bleibt und nur schwach oscillirt, so sieht man nach einiger Zeit den Russ unter den Rändern desselben abgerieben, während der unter der Mitte noch vorhanden ist. Jene tellerförmige Einbiegung ist jedenfalls durch den an dieser Stelle in grösserer Masse vorhandenen Dampf gebildet worden.

Hatte das Sphäroid aber Sternform, die es unter diesen Umständen leicht bis nahe ans Ende seines Bestehens beibehält, so erscheint zwar der Rand im Allgemeinen wie vorhin beschaffen, die Mitte aber erscheint vielfach durchfurcht und zerrissen; die Unebenheiten erstrecken sich häufig bis zum Rande.

Es ist die eigentliche Sternform mit den blitzenden, straff vorschiesenden Zacken wohl zu unterscheiden von einer gewissen Form, die beim Entweichen von Dampfblasen aus der Mitte oder — bei schiefer Stellung der Schale — aus dem Rande entsteht. So oft nämlich eine solche Dampfblase entweicht, kommt das Sphäroid in eine schwankende Bewegung, bei welcher sich flache, schlaff vor- und zurücktretende Aus- und Einbiegungen zeigen. Als einfachste Form dieser Art stellt sich gewöhnlich ein Dreizack dar, sodann das Vierzack, die man leicht erhalten kann, wenn man in einer etwas flachen, gleichmässig und gut leitenden Schale ein großes Sphäroid darstellt, aus dem die Blasen träge entweichen. Bei schnellerem Entweichen erhält man auch mehrfach, aber in der Regel schlaff gezackte Formen. Sie stehen nicht im Zusammenhang mit jenen Erhöhungen und Vertiefungen der Oberfläche, die dieser das seine igelartige Ansehen geben. Sie sind die Begleiter der

Eruptionsform. Eingestreuter Sand scheint sich hierbei etwas anders zu verhalten als v. Kerkhoff¹⁾ angiebt. Er befindet sich dabei nicht in der Mitte, sondern wenn die Blase sich hebt, ist er am Rande; so wie sie durchgebrochen, bewegt er sich ganz oder theilweise nach der Mitte, wo er so viel flache Einbiegungen und so viel spitze Zacken annimmt, als der Rand deren hat; sodann bewegt er sich wieder zu diesem und schmiegt sich ihm wieder in der Form an. Bei grösseren Sphäroiden, wo die Blasen kleiner und rasch nach einander entweichen, sieht man beide Formen zugleich: die Rundungen am Rande bewegen sich nach der Mitte, die Zacken der Mitte bewegen sich nach dem Rande.

Bei der eigentlichen, wohl auf andere Weise entstehenden Sternform zeigen die Sandkörner etc. eine Tendenz, sich nach den Zacken zu bewegen. Es kommt jedoch viel auf die Form der Schale an: in einer tiefen engen Schale z. B. bleiben sie ganz in der Mitte.

Bringt man nun aber solche Körperchen in ein grösseres Sphäroid, die in demselben schwimmen — ausgetrockneter Schnupftabak eignet sich hierzu sehr gut — so sieht man, wie sie, wenn dieses ganz ruhig ist, (man stellt es deshalb nicht auf einer zu sehr eingetieften Schale dar) von der Unterfläche nach dem Rande hin empor steigen, sich unter der Oberfläche hin nach dem entgegengesetzten Rande bewegen, dort wieder niedersinken, um ihren Weg nach dem anderen Rande fortzusetzen, wo dann der Kreislauf von Neuem beginnt. Hat man nur wenige solcher Körperchen hinein gebracht, so sieht man häufig mehrere, in entgegengesetzter Richtung schwimmend, einander begegnen. Ein andrer Mal sieht man sie nur bis gegen die Mitte schwimmen und dort oder an einer sonstigen Stelle von der Oberfläche niedersinken.

Sobald nun aber der Tropfen den Anschein gewinnt, als wolle er in die Sternform übergehen, hört diese ruhige, regelmässige Bewegung auf. Er ist, wie Emsmann sich

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 136 u. f.

ausdrückt¹⁾ „ehe die zackige Gestalt sich zeigt, stets in heftiger, von der Mitte ausgehender, gleichsam wallender Bewegung...“ Der Weg der Körperchen lässt sich nicht mehr genau verfolgen.

Man hat diese Sternform öfter dadurch zu erklären versucht, dass man annahm, die unter dem Sphäroid befindlichen Dämpfe werden abwechselnd verdichtet und dann wieder erzeugt²⁾; oder sie strömen seitlich aus und reissen das Wasser mit fort³⁾. Abgesehen davon, dass nicht recht einzusehen ist, wie bei der ersten Erklärungsweise das Verdichten und Wiedererzeugen bewirkt werden soll, glaube ich, dass eine Beobachtung, die wohl jeder, der sich mit dieser Erscheinung längere Zeit beschäftigt, schon gemacht hat, entschieden gegen beide spricht. Wenn nämlich die sich durchkreuzenden Wellensysteme der Oberfläche sich am Rande zu Zacken erweitern, so sieht man öfter eine grosse Anzahl von Zähnchen am oberen Theil des Randes sich bilden, während der untere, der Schale nähere Theil desselben noch vollständig glatt und kreisförmig ist. Das Umgekehrte habe ich noch nie eintreten sehen. Nach obigen Erklärungsweisen dürfte Ersteres meines Erachtens nie, könnte aber Letzteres sehr leicht stattfinden. — Auf einer durchlöcherten Schale, wo doch der Dampf wenigstens theilweise nach unten entweichen kann, kann man diese Form trotzdem mit Leichtigkeit hervorrufen, wenn sie genügend eng und tief ist.

Die richtige Erklärung dürfte sich folgendermassen ergeben. In einem runden Tropfen steigen die über der heißen Schale erhitzen Flüssigkeitsteilchen an den wärmlsten Stellen, d. i. am Rande des Tropfens und zwar hauptsächlich an den am meisten erwärmten Theilen desselben, in die Höhe und sinken, auf dem Wege an der Oberfläche nach und nach erkaltet, an den weniger warmen Stellen

1) Emsmann, Programm S. 17.

2) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 432 u. ff.

3) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 196 u. ff. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 2, S. 220 u. ff.

wieder nieder, mit ihnen die gleichschweren eingebrochenen Körperchen. Die Bewegung an den Rändern aufwärts drängt aufgestreute leichte Körperchen (feines Kohlenpulver etc.) von diesen weg in die Mitte der Oberfläche zusammen.

Leicht erklärlich ist, wie auf diese Weise die so oft eintretenden concentrischen Wellensysteme auf der Oberfläche entstehen können, wenn die Flüssigkeit allenthalben gleich stark empor strömt. Jenachdem dann in dem Mittelpunkt dieser Oberfläche zwei Wellen-Berge oder -Thäler sich in einem Punkte vereinigen, bemerkt man dort eine kleine Erhöhung oder Vertiefung.

Bilden sich nun aus irgend einer Ursache eine oder mehre Stellen, an welchen erwärme Flüssigkeittheilchen in den Tropfen selbst emporsteigen, so werden sich die Wellensysteme durchkreuzen: man bemerkt das »seigelartige Aussehen«, die »zahllosen Facetten« auf Bontigny's Kalk- oder Barytwassersphäroid¹⁾). Indem sich diese Wellensysteme nach dem Rande hin ausbilden, zackt dieser sich aus und zwar da am ersten und entschiedensten, wo die verschiedenen Wassertheilchen die größten Temperaturdifferenzen haben, oben. Es entstehen jene kleinen Zähnchen, die sich oft nach unten erweitern, häufiger aber nach einiger Zeit wieder verschwinden.

Dieser Vorgang erlangt seine vollständige Ausbildung erst durch einen weiter hinzutretenden Umstand. Die Unebenheiten, die sich, nachdem ein sternförmiges Sphäroid verdampft ist, an der Unterfläche der eingestreuten Körperchen zeigen (s. S. 627), deuten darauf hin, dass die Unterfläche des Sphäroids eben solches Aussehen hat, wie die Oberfläche. Sobald sich nun ein solches Wellensystem an der ersteren bildet, werden die Wellenberge, den Dampf verdrängend, sich der heißen Schale nähern, die Thäler entfernen. Ersteren wird in Folge davon mehr, letzteren weniger Wärme zugeführt. Die heißer gewordene Flüssigkeit strömt rascher in die Höhe; der ganze Berg wird aber auch zugleich durch den in reichlicherem Maasse rasch entwickel-

1) Bontigny S. 137.

ten Dampf in die Höhe geschleudert. Die ihn umgebenden Thäler, deren Erwärmung und Dampfentwicklung geschwächt war, sinken herab und haben jetzt dasselbe Schicksal. So werden die einzelnen Theile der Flüssigkeit abwechselnd zu lebhaftem Ausströmen gebracht, während sie zugleich durch den rasch entwickelten Dampf empor geschleudert werden; daher die » hüpfende und gleichsam tanzende Bewegung. « Indem nun dieser Vorgang sich so zu einer gewissen Heftigkeit und zugleich Regelmäßigkeit entwickelt, werden nothwendig entsprechende Theile des Randes seitlich hinausgeschleudert. Ein so hinaus geschleuderter Zacken findet nun eine Stelle der Schale, auf welcher sich kein Dampf befindet; er sinkt zu derselben herab und eingestreuter Sand mit ihm. Folge: plötzliche Dampfentwicklung und Erhitzung seiner Flüssigkeit; diese strömt rasch nach oben und da nach dem Innern des Tropfens, aufgestreuter Ruß ebenfalls; zugleich schleudert der Dampf den Zacken zurück, während die anliegende seitliche Eintiefung vorgeschleudert wird, worauf sich der Vorgang wiederholt. Nun erklärt sich leicht das blitzende, unstäte Aussehen der im raschen Wechsel begriffenen Figur. — So wird es möglich, dass von zwei Beobachtern, wie Schnauff und v. Kerkhoff der eine bei momentaner Beobachtung die gewöhnlich erscheinende Zahl von Zacken, der andere aber nur die Hälfte derselben wahrnimmt. Es wird ferner erklärlich, dass sich bei diesen heftigen Bewegungen häufig Tropfen von den verschiedenen Zacken loslösen und seitlich auf die Schale herausspringen.

Der Dampf muss die angegebene Wirkung auch dann aufsern, wenn die Schale an einzelnen Stellen durchlöchert ist; da er ja nur im Augenblicke seiner Entwicklung wirkt, also vorher nicht durch eine benachbarte Oeffnung entweichen kann.

Die Ursachen zu den verschiedenartigen Strömungen im Sphäroide können nun verschieden seyn. Bei grösseren Tropfen von 4—6 Centim. Durchmesser an bildet sich die Sternform in der Regel von selbst. Hier mag ein stosswei-

ses Entweichen des Dampfes, wodurch einzelne Theile derselben der Unterlage näher kommen, oder aber mehr noch die verschiedene Leitungsfähigkeit verschiedener Stellen der Schale Veranlassung seyn. Auf meiner Silberschale konnte ich im Anfang des Gebrauchs auf keine Weise die Sternform erzielen, wenn nicht das Sphäroid weit an den Wänden herausfreichte. Nachdem ich sie einige Zeit täglich gebraucht hatte, konnte ich kein rundes von nur einiger Größe mehr erhalten. Nachdem sie nun einige Wochen nicht mehr gebraucht worden, war wieder keine Sternform zu erzielen, die aber nach einem Gebrauch wieder wie vorhin unvermeidlich war. — Auf einer Kupferschale, wo die Leitungsfähigkeit durch die Oxydation leicht ungleichmäßig wird, wenn man namentlich während derselben Tropfen darstellt, tritt sie sehr leicht ein. — Wenn man einen rostigen Eisenstab in kochendes Wasser taucht und lässt dies alsdann auf einer Silberschale verdampfen, so bilden sich sehr feine Linien von Eisenrost, auf welchen sich in der Regel die Sternform bildete. Ebenso trat sie häufig ein, wenn ich einen feinen Einschnitt in die Silberfläche unter dem Sphäroid mache. Seyffer erreichte das Ziel dadurch, dass er die Schale in Schwingungen versetze¹⁾.

Nach Schnaufs stellt man einen Platindraht oder Glasstab durch das Sphäroid auf den Boden; das Wasser beginnt alsbald an demselben zu kochen und nachdem man ihn vorsichtig herausgezogen hat, stellt sich die Sternform in der Regel — sehr häufig misstigt aber auch der Versuch — ein. Stellt man mehr Drähte hinein, so kann man die Formen oft vermannichfältigen.

Ein in das Sphäroid eingeklebtes Stückchen Drahtnetz mit nicht zu feinen Maschen, von welchem einzelne Spitzen aus demselben hervorragten, bewirkten ebenfalls die Zackenform.

Von gleichem Erfolge waren einige Zeit fortgesetzte Stöße mit einem Holz- oder anderen Stäbchen durch das Sphäroid auf die Schale.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 578.

In dem Maafse als der Tropfen kleiner wird, die Zahl der mittelbaren Berührungspunkte mit der Schale sich also verringert, müssen die Zacken aufhören. Daher sieht man die Sternform sehr selten bei sehr kleinen Sphäroiden; doch würden auch diese seltenen Fälle hinreichen, um Zweifel gegen die erstangeführten Erklärungsweisen zu erregen.

Bleibt übrigens die Zahl der mittelbaren Berührungs-punkte beim Kleinerwerden verhältnismässig gross, so müssen die Schwingungen heftiger, die Zacken zahlreicher werden, wie dies Schnauß häufig beobachtete.

X. Die Bewegung des Sphäroiden wird beim Kleinerwerden desselben in der Regel rascher und lebhafter, man beobachtet häufig ein Hüpfen und zuletzt verschwindet es plötzlich mit einem kleinen Knalle. Boutigny¹⁾) sucht den Grund dieser Beschleunigung der Bewegung darin, dass der Inhalt des Sphäroiden dem Cubus, die Verdampfung dem Quadrate des Durchmessers proportional, also langsamer abnehme, somit der Widerstand sich rascher vermindere als die treibende Kraft.

Mir scheint er ein anderer zu seyn. Je kleiner nämlich der Tropfen wird, desto mehr nimmt er vollkommene Kugelgestalt an. Er ruht also zuletzt nur noch auf einigen Punkten. Die geringste Unebenheit der Schale, die geringste Ungleichheit in der Dampfentwicklung auf einer oder der anderen Seite, der geringste Luftzug muss daher eine Bewegung im Raume, eine Rotation veranlassen. Diese Empfindlichkeit, mithin die Beweglichkeit nimmt also zu, weil die Zahl der Unterstützungs-punkte abnimmt.

Es kann aber ferner der Dampf bei einem so kleinen Sphäroid, nicht mehr durch einen sich überlagernden Rand gehindert, frei entweichen, da andrerseits so wenig Berührungs-punkte mit der Schale vorhanden sind; so wird denselben wenig Wärme zugeleitet, daher es auch kommen mag, dass so kleine Sphäroide, wenn sie sehr ruhig sind, im Verhältnis zu grösseren oft so außerordentlich langsam abuehmen. Wenn nun eine so dünne unterstützende Dampf-

1) Boutigny S. 131.

schicht ungehindert entwichen ist, so sinkt das Sphäroid zur Schale herab. Da entwickelt sich ganz wie oben rasch eine neue Dampfschicht, die es wieder empor schleudert: so die immer mehr hervortretende blipfende Bewegung.

Bei dieser Annäherung an die glühende Schale möchten wohl auch die von dem Alkohol zurückgebliebenen Kohlenteilchen von der Unterfläche hinweg aus dem Sphäroid geschleudert werden, wenn sie dabei, aus demselben etwas hervorstehend, den Boden berühren; dadurch würde denn die in der ersten Nummer beschriebene Erscheinung veranlaßt.

Ist nun das Tröpfchen sehr klein geworden, so kann ein Zeitpunkt kommen, wo es die Schale nahezu berührt; die dann ganz plötzlich entwickelte Dampfschicht schleudert es empor.

XI. Beim Zerfallen großer Tropfen scheint was ganz Aehnliches sich geltend zu machen. Dieses Zerfallen geht nicht immer auf dieselbe Weise vor sich. Vielmehr lässt es sich, wie schon angedeutet, in zwei verschiedene Arten unterscheiden. Hat man nämlich zu viel kaltes Wasser zugesetzt, so hört man immer, hat man die Flamme unter der Schale weggenommen, fast immer ein greelles Zischen, bei welchem die Schale mit ertönt. Hat man dagegen immer mehr und mehr heißes Wasser zugesetzt, so hört man endlich jenes dumpfe Gemurmel; die heftige Bewegung der Flüssigkeit, das Emporwallen von Dampfblasen wird noch viel heftiger und nachdem dieser Vorgang, der dadurch veranlaßt scheint, dass der für die Dampfschicht zu schwer gewordene Tropfen stellenweise herabsinkt, in Folge der Annäherung durch eine neu entwickelte Dampfschicht wieder empor geschleudert wird, dann aber beim Wiederherabsinken dieselbe zu heftigem Entweichen zwingt, einige Zeit angedauert hat, dann erst tritt das erst erwähnte Zischen ein und das Zerfallen nimmt, indem nun die Flüssigkeit abwechselnd die Schale wirklich berührbt und wieder empor geschleudert wird, seinen gewöhnlichen Verlauf.

XII. Ich erlaube mir, nun noch einige Erscheinungen

zu erwähnen, die man in dem Kapitel über Molecularwirkungen zwischen festen und flüssigen Körpern meistenthils wieder findet.

Stellt man ein Sphäroid auf einer nur äußerst wenig eingetieften Schale dar (Messing eignet sich im Allgemeinen sehr gut zur Anfertigung je nach Bedürfnis geformter Schalen: im Preise nicht viel vom Kupfer verschieden, theilt es mit diesem die Nachtheile einer gar zu raschen Oxydation nicht), und nähert derselben eine Platin-, Glas- oder sonstige Röhre, deren Durchmesser viel kleiner seyn kann als der des Sphäroids, in horizontaler Richtung, so schlüpft dieses rasch in dieselbe hinein. Stellt man einen Glasstab oder Metallstreifen unter einem spitzen Winkel so in die Schale, dass sie das Sphäroid berührt, so bewegt es sich an derselben hinauf ohne sich von dem Boden weit zu entfernen und fällt am Rand der Schale herab.

Legt man ein nicht zu stark aufgebogenes Platinblech oder ein Stück einer der Länge nach gespaltenen Proberröhre in eine Schale (die hohle Seite nach unten gekehrt), so zieht sich ein in derselben befindliches Sphäroid, sobald es mit den Wänden in Berührung kommt, an diesen hinauf und bildet einen in der Wölbung hängenden Tropfen, der alsbald an dieser, wenn sie heiss genug geworden, zu kochen beginnt; die Dampfblasen entweichen nach unten. Man kann nun beliebig Wasser zugießen; denn es lässt sich jetzt ein viel grösseres Sphäroid darstellen als vorher unter sonst gleichen Umständen. Ein Theil der Flüssigkeit häuft sich auf der oberen Fläche des Platinblechs an und bedeckt sie vollständig. Legt man dasselbe in eine leere Schale und gießt dann Wasser darauf, so sinkt dies erst zu beiden Seiten allmählich an der Schale herab, wenn das Uebergewicht bedeutend geworden ist.

Schliesst man ein Sphäroid durch zwei in einem spitzen Winkel gegen einander geneigte glühende Platin- oder Messingstreifen ein, so zeigt dasselbe zwei convexe Menisken und eilt entweder der Oeffnung des Winkels zu oder

schlüpfst, wenn die Spitze weit genug offen und derselben nahe genug ist, durch diese hindurch und umlagert nun die Streifen; wenn diese leicht beweglich sind, so werden sie nun einander näher gerückt.

Schliesst man das Sphäroid in derselben Weise durch zwei kalte Streifen ein, so bildet es an den nicht berührten Theilen zwei concave Menisken und zeigt eine Tendenz, sich nach der Spitze des Winkels zu bewegen. Beim Kleinerwerden durch Verdampfen zieht es dieselben zusammen, wenn sie leicht beweglich sind.

Dieselben Erscheinungen bietet, mehr oder weniger ähnlich, ein Sphäroid auf Russ dar. Dort kann man statt glühender Platinstreifen auch berusste oder solche anwenden, die man, nachdem sie mit Gummi bestrichen worden, mit Lycopodium bestreut hat.

Von einem Sphäroid auf heißer Unterlage aber werden dieselben benetzt.

Zum Schlusse dürfte die Erklärung eines Körpers im sphäroidalen Zustande, wie sie Boutigny¹⁾ giebt, folgende wohl als richtiger gegenüber zu stellen seyn:

Ein Körper im sphäroidalen Zustande ist ein solcher (verdampfender oder Gas entwickelnder Wärme) Körper, dem die Wärme durch seinen eigenen Dampf (oder Gas) zugeleitet wird.

Die Wärmezufuhr ist deshalb eine beschränkte, die Verdampfung nur oberflächlich ein eigentliches Kochen darum unmöglich; die Temperatur im Innern des Sphäroids ist ebenso wie die Verdampfung von der Temperatur der Umgebung und wahrscheinlich auch wie diese von der Wärmeleitungsfähigkeit des sphäroidalisirenden Körpers und des sphäroidalen Dampfes abhängig.

Der sphäroidale Zustand hört auf, sobald die Spannkraft des Dampfes nicht mehr hinreicht, um eine unmittelbare Berührung und Wärmeleitung zwischen dem sphäroidalisirenden und dem sphäroidalisirten Körper zu verhindern.

¹⁾ Boutigny S. 216 und 217 oder Compt. rend. T. 26, p. 320.

Es ist zur Erklärung des Phänomens auch keine einzige seither verborgene Kraft oder Eigenschaft der Materie anzunehmen nuthwendig. Der Ausdruck »sphäroidaler Zustand« kann einen neuen Aggregatzustand nicht bezeichnen, dürfte aber dem: »sphäroidale Form« aus dem Seite 598 angeführten Grunde, ebenso dem »Leidenfrost'schen Tropfen«, mit dem er das für jene Fälle Unrichtige gemein, vor welchem er aber die Bequemlichkeit in der Bezeichnung der wesentlichen Eigenschaften des Phänomens voraus hat, vorzuziehen seyn.

Frankfurt, 10. April 1863.

(1) $E = (A + B)t - C$

(2) $E = (A + B)t - C - D$

VI. Nachtrag zu dem Aufsatz: *Die Thermo-Elektricität, ihrem Ursprunge nach, als identisch mit der Contact-Elektricität betrachtet;*

von M. Aenarius.

Nachdem die, im vorigen Hefte dieser Annalen, Seite 406 angeführten, Untersuchungen bereits vollendet waren, bekam ich die eben erschienene Arbeit¹⁾ *Recherches sur la détermination des hautes températures et l'irradiation des corps incandescents* von Ed. Becquerel zu Gesicht, in welcher die Brauchbarkeit eines Platin-Palladium-Elementes zur Messung von Temperaturen nachgewiesen ist. — Bei der Erhaltung der einen Berührungsstelle der Metalle auf 0° und der Erwärmung der anderen bis 358° fand Becquerel die empirische Formel $J = At + Bt^2$ für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte nach den beobachteten Temperaturen nur in den Gränzen von 50° tauglich. Da diese Formel aber identisch mit der Formel

$$E = (t_1 - t_2) [b + c(t_1 + t_2)] \quad \dots \quad (1)$$

1) Becquerel, *Ann. de Chim. et Phys.* May 1863.

ist, wenn in dieser letzten $t_2 = 0$ ist, (was in den Versuchen von Becquerel der Fall war) so würde das von ihm erhaltene Resultat anzeigen, dass die durch Berührung zwischen Platin und Palladium erzeugte elektromotorische Kraft, in den Gränzen der Temperaturveränderungen von 0 bis 358 Grad, nicht eine Function zweiten Grades der Temperatur ist. Dies veranlaßte mich auch das Platin-Palladium-Element einer Prüfung zu unterwerfen. Die Metalle wurden mit Blei aneinander gelöhet und die Versuche auf dieselbe Art angestellt, wie es in den oben genannten Untersuchungen der Fall war. Nach der Berechnung der Constanten b und c ergab sich aus der Formel (1),

$$E = (t_1 - t_2) [3,3701 + 0,000709(t_1 + t_2)] \quad (2).$$

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Unter t_2 sind die Temperaturen der kalten, unter t_1 die der warmen Löthstelle angegeben, E_1 bezeichnet die beobachtete, E_2 die später nach der Formel (2) berechnete elektromotorische Kraft.

t_2	t_1	E_1	E_2
23	50	94,6	94,1
"	55	112	
"	60	130	128,5
"	65	145	
"	70	166	
"	75	182	
"	80	198	198
"	85	214,5	
"	90	229,9	
"	95	248,4	
"	100	268	267,9
20,8	100	272	273
" 10	105	289	
" 15	110	307	
" 20	115	325	
21	120	343	343,5
" 25	125	361,1	361
" 30	130	378,5	

	t_1	t_2	E_1	E_2
	21	135	396	
	22	140	412	411,24
	"	145	429	
	"	150	446	
	"	155	462	
22,7	160	479		480,48
"	165	497		
"	170	515,1		
"	175	533,1		
23	180	551,5		551,69
"	185	569,5		
"	190	587		
"	195	604,5		
22,5	200	622		622,77
"	205	641		
"	210	660		
"	215	679		
23	220	698		697,85
"	225	716,5		
"	230	735		
"	235	753		
"	240	772		771,8
"	245	791		
"	250	810		
"	255	829		
"	260	847,5		846,4
"	265	865,8		
22,5	270	884,8		
"	275	903,5		
"	280	922,5		922,81
"	285	942		
"	290	961		
"	295	980		
"	300	998		998,65

Da die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der elektromotorischen Kräfte vollständig ist.

dig ist, so folgt, daß sich die durch Berührung erzeugte elektromotorische Kraft auch zwischen Platin und Palladium, in der ganzen Ausdehnung der Temperaturveränderungen von 20 bis 300°, durch eine Function zweiten Grades ausdrücken läßt.

VII. *Ueber die optische Wirkung der Insecten-Augen;*
von C. A. Grüel in Berlin.

Wenn ich auf diesen schon im 61. Bd. S. 220 dieser Ann. besprochenen Gegenstand hiermit zurückkomme, so geschieht es nicht nur in Folge mehrseitiger Aufforderungen, sondern um anderen Interessenten, welchen ich den Versuch nicht zeigen kann, zu einem Vergnügen zu verhelfen welches bisher bei der Anstellung desselben unter günstigen Bedingungen jedem zu Theil geworden ist, so wie auch, die Mittel anzugeben, um das öfter geschehene Mislingen zu verhüten. Als bekannt voraussetzend, daß die halbkugelförmigen, zu beiden Seiten des Kopfes sitzenden Augen der Insecten, welche bei grösseren Species schon dem unbewaffneten Auge nicht als eine einzige glatte Fläche, sondern als eine mit regelmässig vertheilten Facetten versehene Wölbung erscheinen, habe ich mich nachzuweisen bemüht, daß jede einzelne dieser zahlreichen Facetten ein Auge für sich darstellt, dessen Befähigung und Bestimmung, es ist, ein wunderbar genaues Bild von den äusseren Gegenständen zu entwerfen, daß ferner diese Cornea ein System nebeneinander geordneter planconvexer Linsen bildet, und wegen der Schärfe und Vollendung jedes einzelnen dadurch erzeugten Bildes die Annahme eines mosaikartigen Söhns der Insecten nicht leicht bestehen läßt.

Die Abbildung in Fig. 2 Taf. IV stellt ein Stück der Cornea von *Aeschna grandis* bei etwa 150facher Vergrößerung dar, sobald vor dem Spiegel des Mikroskops die Hand in einer Entfernung von $1\frac{1}{4}$ bis 2 Fuß gehalten wird wo dann die erzeugten optischen Bilder der Hand, in kurze Entfernung über dem eigentlichen Object projicirt, nur dann sichtbar werden können, wenn der Körper des Instruments um diese Entfernung (von etwa $\frac{1}{2}$ mm) höher eingestellt wird. Man wird die Hand und jede Bewegung der Finger so oft erblicken als Facetten vorhanden sind, und mag über die Schärfe der Bilder erst dann urtheilen, wenn ein Gegenstand mit feinen Details, z. B. ein kleines gezahntes Rad, ein Kamm usw. statt der Hand, vor den Spiegel gebracht wird. Zum Gelingen des Versuchs ist Folgendes nötig: Ein Präparat, bei welchem das adhärende Pigment vorsichtig entfernt worden ist, ohne die Cornea zu zerren und ihre Linsen-Structur zu beschädigen, und die Anwendung eines guten Planspiegels statt des gewöhnlich vorhandenen Concavspiegel, da letzterer nach Maßgabe seiner Focalweite Veränderungen in der Länge und Grösse der Bilder oder zuweilen gar ihr Verschwinden herbeiführte. Das Präparat darf nicht in Lack oder sonst stark brechenden Medien, sondern meist trocken eingelegt seyn. Jeder Optiker wird sofort auf das Vorhandenseyn plan-convexer Linsen im Object schliessen müssen, wenn ich erwähne, dass ich neulich die Cornes der Fliege, einseitig mit Lack belegt, betrachtete, und dabei willkürlich auch umgedrehte und tiefer als das Object selbst gelegene Bilder erhalten konnte, indem es nur darauf ankam, auf welcher Seite des Objects sich die Lackschicht befand. Ferner wird der Versuch durchaus beeinträchtigt, wenn außer dem in jeder Facette erscheinenden Bilde noch andere Gegenstände concurriren, als z. B. die Fensterkreuze, Blumen, hohe Häuser gegenüber usw. von denen der Spiegel ebenfalls Strahlen empfängt und aufwärts reflectirt, daher das geöffnete Fenster, freier Horizont und

richtige Spiegelstellung schliesslich empfohlen werden dürfen. — Zur Lieferung geeigneter Präparate bin ich bereit, auch solcher, welche die Spaltbarkeit der Cornea in zwei verschiedene Schichten, abgesehen von dem dahinter noch liegenden Pigment, darthun. —

VIII. Ueber ein bisher unbekanntes Meteorreisen.

(Aus einem Briefe des Hrn. Haider.)

Dornbach bei Wien, den 6. Aug. 1863.

— Eben erhalte ich von Charles T. Jackson in Boston, dem wir schon so viel Wichtiges über Meteoriten verdanken, — ihm dem Urheber der Schwefeläther-Anästhesie — eine neuere Nachricht über die Auffindung einer Meteorreisenmasse — von etwa 100 Pfund Gewicht, nach der Schätzung, welche darüber vorliegt. Herr J. B. Hoffmann, Agent bei den Pouca-Indianern, hatte einen Abschnitt von 10 Pfund 10 Unzen an Dr. Jackson gesandt, und zwar in der Meinung, es sey ein Silbererz. Der Fundort ist in dem Dakotab-Indianischen Territorium. Die Masse lag frei auf der Erde, 90 englische Meilen von jeder Behausung und jedem Verbindungswege entfernt. Durch schwere Hammerschläge ließ sich Dr. Jackson's Stück in eine Art stänglicher Stücke trennen, die quer durchgeschnitten zunächst deren Oberfläche eine grössere Härte zeigten als im Innern, wenn man sie mit einer Feile prüft.

Jackson fand ein specifisches Gewicht von 7,952, und folgende Bestandtheile:

Eisen 91,735

Nickel 7,080

Phosphor 0,010

Dazu Zinn, Kobalt, Chrom, deutlich nach Löthrohrveraschen.

Zinn wurde in deutlichen Kugelchen schon aus Einem Gramm Eisen erhalten.

Das Eisen wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak erhalten, nach dem in Heinrich Rose's analytischer Chemie beschriebenen Verfahren.

Dr. Jackson bat eine $\frac{1}{4}$ Loth schwere Probe an mich gesandt, die für das K. K. Hof-Mineralien-Cabinet bestimmt ist.

Wenige Tage vorher hatte ich in gleicher Weise von Hrn. Prof. Wm. J. Taylor in Philadelphia eine Probe von $\frac{1}{8}$ Loth des so höchst merkwürdigen Oktibbeko- (die ganze Masse wog nur 5½ Unzen) Eisen-Nickels, ebenfalls für das K. K. Hof-Mineralien-Cabinet erhalten. Es wurde von ihm analysirt und in Silliman's Journ. (2) 24, 293 und den *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia, April 1857* beschrieben. Es zeichnet sich dieses Eisen-Nickel bekanntlich dadurch aus, dass es 59,69 Proc. Nickel, gegen nur 37,69 Proc. Eisen enthält. (Buchner, die Meteoriten in Sammlungen, S 194.)

IX. Ein älterer Sternschnuppenfall.

Briefliche Mittheilung von Hrn. A. Šafařík

Wien d. 12. Juni 1863.

Im 3ten Hefte Ihrer Annalen von diesem Jahr befindet sich eine Notiz über einen Sternschnuppenfall des 17ten Jahrhunderts, welche mir eine ähnliche in meinem Besitz befindliche und wahrscheinlich noch ungedruckte Nachricht ins Gedächtniss rief. Ich erlaube mir letztere zur gefälligen Benutzung mitzutheilen.

In der Bibliothek des Fürsten von Fürstenberg zu Prag befindet sich eine papierne Miscellaneen-Handschrift aus der Mitte des 16ten Jahrhunderts, etwa in quer 12° Format, welche verschiedene interessante Mittheilungen enthält, unter anderen auf Fol. 75a folgende Notiz:

Casus stellarum anno 1533.

24. Octob. noctu visa sunt multa millia stellarum cadere et quasi inter se dimicare, ut quasi incensum videretur eorum; sunt omnes tales ignes delati ab omnibus coeli partibus Hallim versus.

Die Handschrift, deren Kenntniß ich meinem Freunde, Herrn Rudolph Glaser, Bibliothekar des Fürsten von Fürstenberg, verdanke, ist (nach verschiedenen darin enthaltenen Notizen zu schließen) zwischen 1520 — 1540 in Wittenberg geschrieben.

Das Azimuth von Halle aus Wittenberg ist etwa S 43° W und die Stunde der Beobachtung (*noctu*) dürfte der Jahreszeit wegen mit 10^h nicht zu zeitlich angesetzt seyn. Am 24. October culminirt um 10^h Abends ziemlich genau der Frühlingspunkt, und das Azimuth von 43° W führt in die Sternbilder des Delphines, Schwanes und Cepheus. Letzteres aber ist schon von Heis als Convergenzpunkt von Sternschnuppenschwärmen beobachtet. Ob das Datum des 24. Octobers auf eine seculare Verzögerung des Novemberstromes zu deuten ist, oder ob hier eine von den zahlreichen secundären und gewöhnlich wenig glänzenden Meteorflügen, die erst in neuerer Zeit erkannt worden sind, ungewöhnlich glänzend austrat, mögen die Specialforscher auf diesem Gebiete entscheiden.

X. Zusatz zum Aufsatz des Hrn. Dr. Zirkel.

Jetzt Prof. d. Mineralogie an der Univ. zu Lemberg.

Nach dem ersten Absatz auf S. 291 dieses Bandes ist hinzuzufügen:

„Die Quarze der sächsischen Gneisse enthalten zahlreiche Wasserporen, aber keine Glasporen wurden bis jetzt dariu beobachtet. Die Glas- und Steinporen sind in manchen untersuchten Graniten nur sehr spärlich vertreten.“

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.



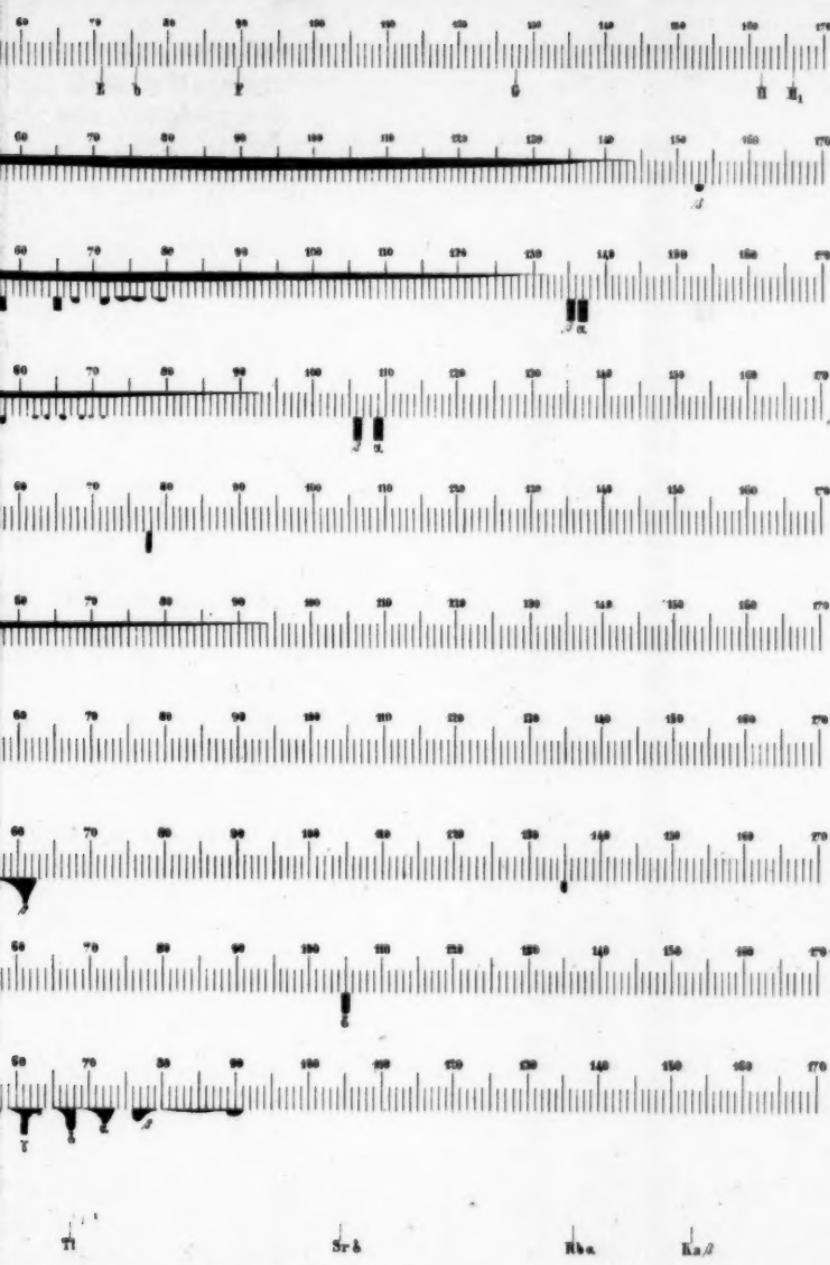


Kaa

bia

ba

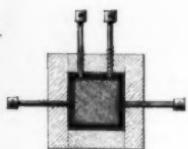
ti



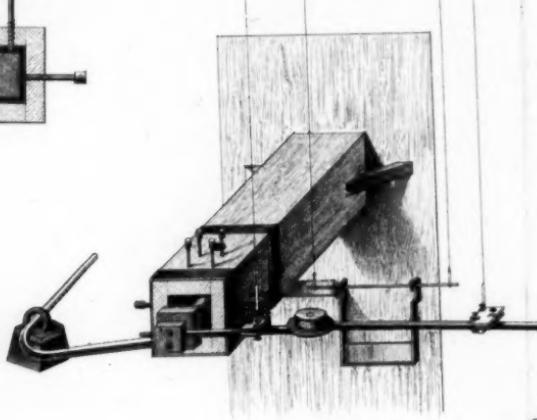
6.



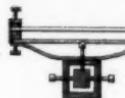
5.



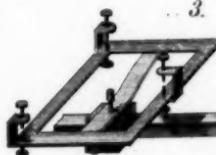
2.



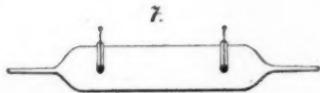
4.



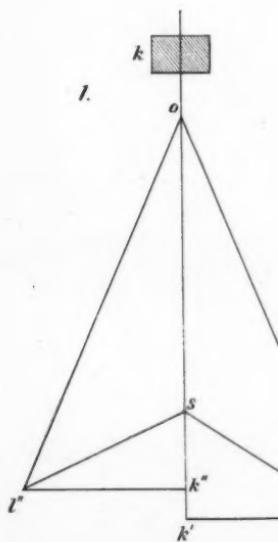
3.



7.



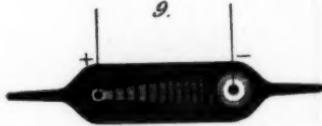
l.



8.



9.



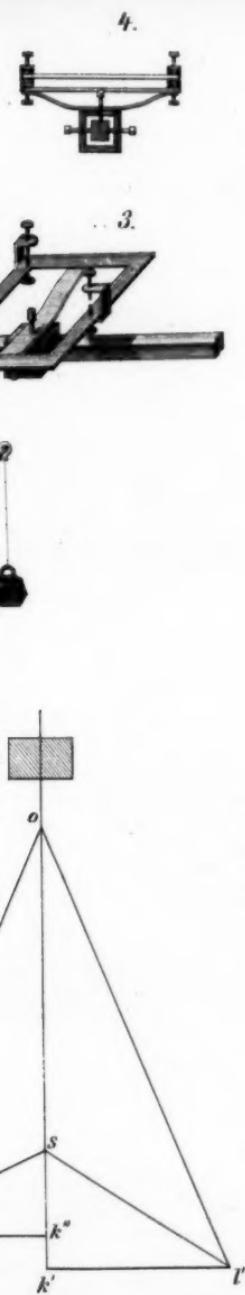
10.



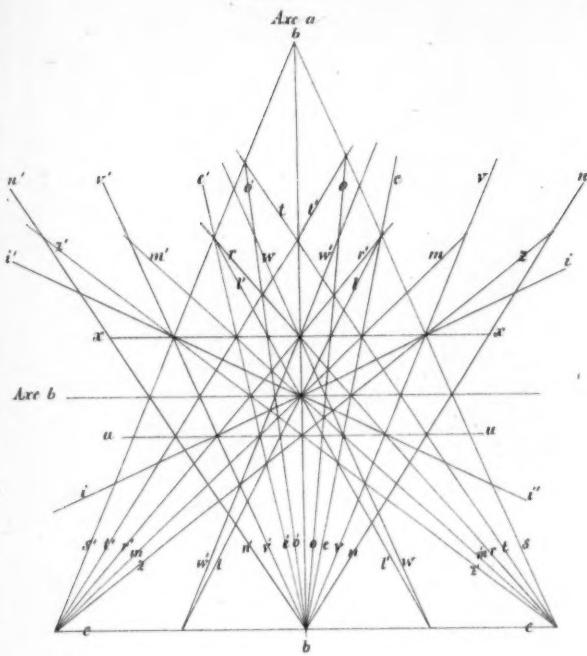
11.



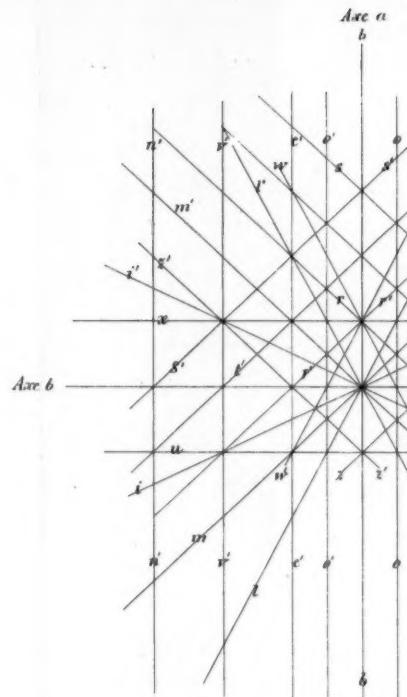
folgende \times Strom gest.



Turuerit.

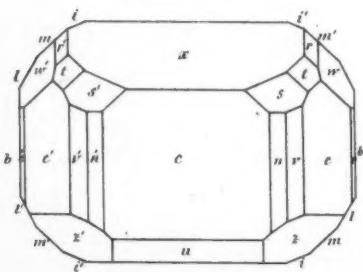


2.



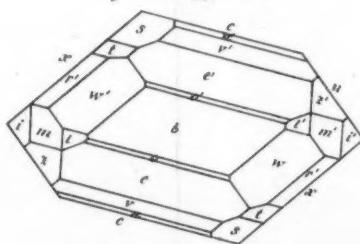
3.

Turnerit. Projection auf die Horizontal-Ebene.



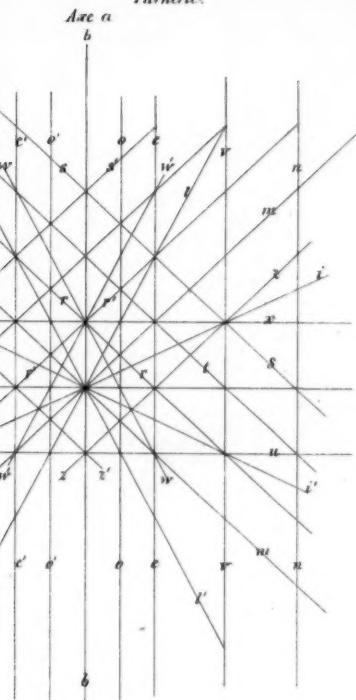
4

Turnerit. Projection. auf die Längsstäche.



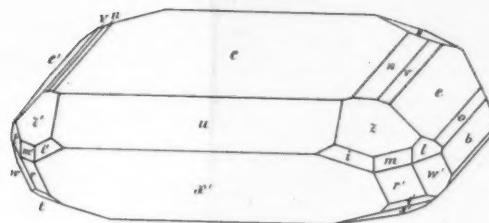
2.

Turnerit.



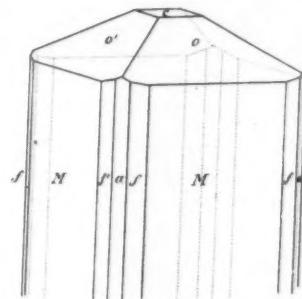
6.

Turnerit.



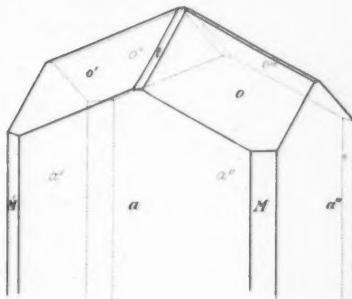
8.

Mazonit vom Vesuv.



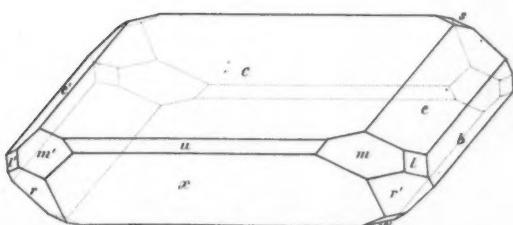
8.

Mazonit vom Laacher See.



5.

Turnerit.



9.

Mazonit vom Laacher See.

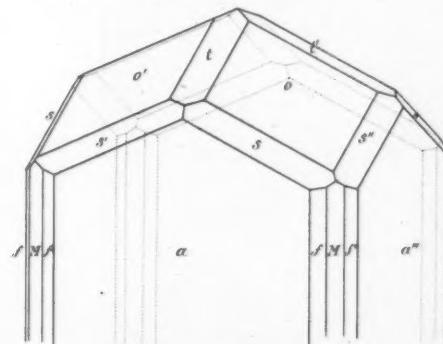
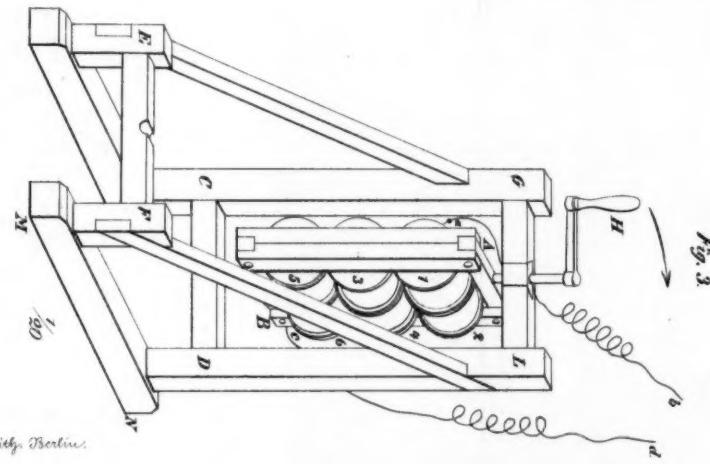
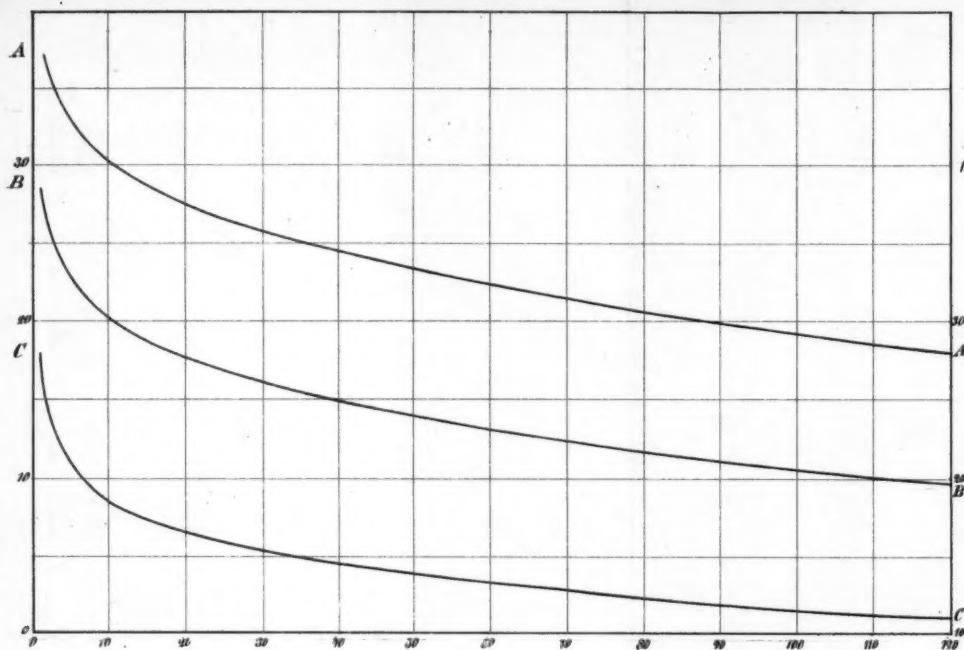


Fig. 1.



A. Schütze Lith. Berlin.

Fig. 2.

Taf. IV.

